

**Untersuchungen zur Darstellung und Strukturchemie von Borophosphaten sowie zur Beschichtung von metallischen Substraten  
in Metallborat-Metallphosphat-Lösungen**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs

genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Dunja Koch  
aus Wasserlos/Alzenau

Berichterstatter:	Prof. Dr. R. Kniep
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H.-F. Klein
Tag der Einreichung:	19. Dezember 2001
Tag der mündlichen Prüfung:	11. Februar 2002

Darmstadt 2002

**D17**



Diese Arbeit wurde unter Leitung von Prof. Dr. R. Kniep vom Mai 1997 bis Oktober 1998 im Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie II der Technischen Universität Darmstadt und anschließend bis Dezember 2001, am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden durchgeführt.

## **Danksagung**

Herrn Prof. Dr. R. Kniep danke ich für die interessante Themenstellung, sowie für die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz spezieller Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. T. Hartmann für seine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Rietveld-Verfeinerungen sowie für seine ständige Diskussionsbereitschaft zu allen Tages- und Nachtzeiten.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. B. Eisenmann, Frau Dr. C. Hauf, Herrn Dr. I. Boy und Herrn Dr. G. Schäfer, Herrn Dr. U. Schwarz, Herrn Dr. U. Burkhardt, Herrn Dr. O. Hochrein und Herrn Dr. M. Schmidt für ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. H. Borrmann und Herrn Dr. W. Carrillo-Cabrera danke ich für die hilfreichen Gespräche und Diskussionen in Bezug auf kristallographische Fragestellungen, sowie für die Messungen zur Einkristallstrukturanalyse.

Bei Frau M. Vierbaum und Herrn D. Barnick, Firma Henkel KGaA Düsseldorf bedanke ich mich für die Einführung in die Zinkphosphatierung, die Durchführung der Wechselklimatests und ihre ständige Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. B. Mayer und Herrn Dipl.-Math. W. Holtmann, Firma Henkel KGaA Düsseldorf danke ich für die wertvollen Anregungen und Diskussionen sowie für die Aufstellung und die mathematische Auswertung der Experimente zur statistischen Versuchsplanung

Frau K. Bittigau, Firma Henkel KGaA Düsseldorf danke ich für die Durchführung und Auswertung der Photoelektronen-spektroskopischen Messungen.

Herrn H. Schneider und Herrn Dr. R. Ramlau danke ich für die Arbeiten am Rasterelektronenmikroskop, Frau U. Merk für die atomabsorptionsspektrometrischen Messungen und Frau Dipl.-Chem. U. Schmidt für die ICP-AES-Analysen.

Bei meiner Freundin Frau Dr. I. Schuchert möchte ich mich für ihr Interesse an meiner Arbeit und ihre Unterstützung herzlich bedanken.

Weiterhin danke ich allen Kollegen der Abteilung ACII der Technischen Universität Darmstadt und des Max-Planck-Instituts für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden für die gute Zusammenarbeit.

Was einmal gedacht wurde, kann nicht mehr zurückgenommen werden.

Friedrich Dürrenmatt (Die Physiker)



# Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG .....	1
2	EXPERIMENTELLE METHODEN .....	4
2.1	Synthese neuer Aluminiumverbindungen .....	4
2.2	Synthese von Borophosphaten unter nicht hydrothermalen Bedingungen .....	5
2.2.1	Charakterisierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte .....	6
2.2.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	6
2.2.1.2	Röntgenpulverdiffraktometrie in Reflexion und mit streifendem Einfall .....	6
2.2.1.3	Einkristall-Röntgendiffraktometrie .....	7
2.2.1.4	Rietveld-Methode .....	7
2.2.1.5	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgen- analyse (EDX) .....	10
2.2.1.6	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) .....	11
2.2.2	Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) .....	11
2.2.3	Induktiv gekoppelte Plasma-optische Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES) .....	12
2.2.4	Beschichtung von metallischen Substraten in Metallborat- Metallphosphat-Lösungen .....	12
2.2.4.1	Beschichtung mit Konvektion im Tauchbad .....	14
2.2.4.2	Beschichtung ohne Konvektion in Laborflaschen .....	15
2.3	Wechselklimatets (WKT) .....	16
2.4	Schichtgewichtsbestimmung .....	18
2.5	Schichtdickenbestimmung .....	18
2.6	Statistische Versuchsplanung .....	20
3	ERGEBNISSE .....	22
3.1	Darstellung und Charakterisierung neuer Aluminiumborophosphate .....	22
3.1.1	$\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ .....	22
3.1.1.1	Darstellung .....	22
3.1.1.2	Kristallstrukturbestimmung .....	24
3.1.1.3	Kristallstrukturbeschreibung .....	28
3.1.1.4	Thermischer Abbau .....	32
3.1.2	$\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ .....	34

3.1.2.1 Darstellung.....	34
3.1.2.2 Kristallstrukturbestimmung .....	35
3.1.2.3 Kristallstrukturbeschreibung .....	39
3.1.2.4 Thermischer Abbau .....	41
3.1.3 $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .....	43
3.1.3.1 Darstellung.....	43
3.1.3.2 Kristallstrukturbestimmung .....	45
3.1.3.3 Kristallstrukturbeschreibung .....	49
3.1.3.4 Thermischer Abbau .....	51
3.1.4 $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ .....	53
3.1.4.1 Darstellung.....	53
3.1.4.2 Kristallstrukturbestimmung .....	54
3.1.4.3 Kristallstrukturbeschreibung .....	58
3.1.4.4 Thermischer Abbau .....	62
3.2 Synthese von Borophosphaten unter nicht hydrothermalen Bedingungen ....	63
3.2.1 Darstellung von $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .....	64
3.2.2 Darstellung von $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ .....	68
3.2.3 Darstellung von $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ .....	68
3.3 Experimente zur Beschichtung von metallischen Substraten in	
Metallborat-Metallphosphat-Lösungen .....	70
3.3.1 Abscheidung von kristallinem $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ auf Stahlsubstraten.....	70
3.3.1.1 Herstellung der Schichten.....	70
3.3.1.2 Morphologie der Schichten .....	70
3.3.1.3 Röntgenographische Untersuchungen .....	72
3.3.2 Experimente zur Beschichtung von Stahlsubstraten mit zinkhaltiger .....	
Borat-Phosphat-Lösung im Tauchbad .....	74
3.3.2.1 Herstellung der Schichten.....	74
3.3.2.2 Morphologie der Schichten .....	76
3.3.2.3 Röntgenographische Untersuchungen .....	77
3.3.2.4 Bestimmung des Schichtgewichts und der Schichtzusammensetzung .....	80
3.3.2.5 Korrosionsresistenz der Beschichtungen .....	83
3.3.3 Experimente zur Beschichtung von Stahlsubstraten in Borat-Phosphatlösung .....	
im Tauchbad .....	85
3.3.3.1 Präparation der Beschichtungen .....	85
3.3.3.2 Morphologie .....	87
3.3.3.3 Röntgenographische Untersuchungen .....	89



3.3.3.4 Bestimmung der Schichtdicken und der Schichtzusammensetzung .....	90
3.3.3.5 Korrosionsresistenz der Beschichtungen .....	95
3.3.4 Versuchsplan zur Beschichtung von Stahlsubstraten in eisenhaltiger Borat-Phosphat-Lösung im Tauchbad .....	102
3.3.4.1 Herstellung der Schichten.....	102
3.3.4.2 Morphologie der Schichten .....	104
3.3.4.3 Röntgenographische Untersuchungen .....	105
3.3.4.4 Bestimmung der Schichtdicken und der Schichtzusammensetzung .....	107
3.3.4.5 Korrosionsresistenz der Schichten .....	109
3.3.4.6 Auswertung des Versuchsplans im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ .....	113
3.3.5 Versuchsplan zur Beschichtung von Stahlsubstraten in aluminiumhaltiger Borat-Phosphat-Lösung im Tauchbad .....	116
3.3.5.1 Herstellung der Schichten.....	116
3.3.5.2 Morphologie der Schichten .....	118
3.3.5.3 Röntgenographische Untersuchungen .....	119
3.3.5.4 Bestimmung der Schichtdicken und der Schichtzusammensetzung .....	121
3.3.5.5 Korrosionsresistenz der Schichten .....	123
3.3.5.6 Auswertung des Versuchsplans im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ 128	
3.3.6 Experimente zur Beschichtung von verzinkten Stahlsubstraten in zinkhaltigen Borat-Phosphat-Lösungen ohne Konvektion in Laborflaschen.....	128
3.3.7 Experimente zur Beschichtung von Aluminiumsubstraten in aluminiumhaltigen Borat-Phosphat-Lösungen ohne Konvektion in Laborflaschen.....	130
4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE .....	132
4.1 Strukturchemische Einordnung der dargestellten Aluminiumboro- phosphat-Verbindungen.....	132
4.1.1 $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ .....	132
4.1.2 $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ und $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	133
4.1.3 $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ .....	133
4.2 Synthese von Borophosphaten unter nicht hydrothermalen Bedingungen ..	134
4.3 Beschichtung von metallischen Substraten in Metallborat-Metall- phosphat-Lösungen .....	136
4.3.1 Beschichtung von Metallsubstraten in Metallborat-Metallphosphat- Lösungen ohne Konvektion .....	136

---

4.3.2	Beschichtung von Stahlsubstraten in Metallborat-Metallphosphat-Lösung mit Konvektion im Tauchbad .....	137
4.4	Abscheidung von Borophosphaten auf metallischen Substraten .....	139
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....	142
6	LITERATURVERZEICHNIS .....	144
7	ANHANG .....	154
7.1	XPS-Spektren im System $B_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$ .....	154
7.1.1	Substrat 4-118 .....	154
7.1.2	Substrat 12-118 .....	155
7.1.3	Substrat 20-118 .....	157
7.1.4	Substrat 25-118 .....	158
7.2	$F_o-F_c$ -Tabellen .....	159
7.2.1	$Al[B_2P_2O_7(OH)_5]$ .....	159
7.2.2	$NaAl[BP_2O_7(OH)_3]$ .....	168

### 1 Einleitung und Problemstellung

Die Verbindungsklasse der Borophosphate wurde lange Zeit in der Wissenschaft fast völlig vernachlässigt. In den letzten Jahren hat das Interesse an diesen Verbindungen jedoch stark zugenommen und die Zahl der bekannten Borophosphat-Verbindungen hat sich vervielfacht [1]-[3]. Borophosphate entstehen als intermediäre Phasen der Systeme  $M_xO_y - B_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$  [4]-[5]. Ein besonderer Grund für das wachsende Interesse war die Möglichkeit silicatanaloge Verbindungen aus Borat-Phosphat-Einheiten zu synthetisieren (Isosterie-Beziehung  $SiO_2 = 'SiSiO_4' - BPO_4$ ) [6]-[9]. Doch obwohl mittlerweile eine Vielzahl von Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung bekannt ist, gibt es kaum eine technische Verwendung von kristallinen Borophosphaten. Lediglich  $BPO_4$  wird aufgrund seiner katalytischen Eigenschaften in der Technik verstärkt eingesetzt [10]. Deshalb ist es von Interesse eine technische Verwendung für die bekannten Borophosphate zu finden. Als eine Möglichkeit zum technischen Einsatz dieser Verbindungen wäre dabei eine Verwendung als Korrosionsschutzschicht auf Metallen denkbar. Korrosionsschutzschichten auf Phosphatbasis werden bereits seit vielen Jahren in der Technik verwendet.

Die Anfänge der technischen 'Phosphatierung' reichen bis ins Jahr 1909 zurück. In diesem Jahr meldete T.W. Coslett das erste Patent zur industriellen Phosphatierung von Metalloberflächen mit Phosphorsäure an [11]. Dieses Phosphatierv Verfahren beruhte auf der Beizung des eingesetzten Metalls durch die Phosphorsäure, wobei sich eine dünne Metallphosphatschicht auf der Oberfläche des Substrats bildete. Bereits drei Jahre später verbesserte Coslett sein Verfahren durch einen Zusatz von Zinkdihydrogenphosphat zu den Behandlungsbädern [11]. Damit hatte er die erste schichtbildende Phosphatierung entwickelt.

Heute, neunzig Jahre später, ist die technische Zinkphosphatierung ein weitverbreiteter Korrosionsschutz für Eisen, Aluminium und niedriglegierte Stähle. Eines der Hauptanwendungsgebiete liegt in der Phosphatierung von Automobilkarosserien, wobei die aufgetragene Phosphatdeckschicht gleichzeitig als Untergrund für den Farblack dient, der die Haftung des Lacks auf dem Metall verbessert. Durch jahrelange Entwicklung und Verfeinerung der verschiedenen Methoden hat die Zinkphos-

Zinkphosphatierung mittlerweile einen hohen Qualitätsstandard erreicht [12]-[14]. Dennoch wäre durch neue Korrosionsschutzschichten eine Verbesserung, hauptsächlich hinsichtlich der Korrosionsresistenz in alkalischer Umgebung, denkbar.

In Phosphatierungslösungen bildet sich bevorzugt eine Phosphatschicht auf dem Metall aus, da die Metallsubstrate durch die saure Phosphatierungslösung angegriffen werden. Ein Teil des Metalls wird unter Bildung von elementarem Wasserstoff aufgelöst. Die Lösung direkt an der Metalloberfläche verarmt an Wasserstoffionen und der pH-Wert der Lösung in unmittelbarer Nähe zum Metall steigt. Dadurch wird das pH-Wert-abhängige Löslichkeitsprodukt der Phosphate überschritten, so daß diese sich auf dem Substrat abscheiden [15]-[17]. Bei der technischen Zinkphosphatierung von Stahl und verzinktem Stahl werden auf der Metalloberfläche das Zinkphosphat Hopeit  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [18]-[19] und das Zinkeisenphosphat Phosphophyllit  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [20] gebildet. Diese Verbindungen sind zwar in einem pH-Bereich zwischen 4 und 10 beständig [11], wobei Hopeit eine etwas geringere Beständigkeit im alkalischen Bereich zeigt. Dennoch hat die Erfahrung gezeigt, daß die gebildeten Schichten durchaus angegriffen werden. Probleme entstehen bereits bei der kathodischen Tauchlackierung der phosphatierten Substrate, da diese in einer alkalischen Farbsuspension stattfindet. Auch wenn später die darüberliegende Lack-schicht entfernt wird, können die nurmehr durch Zinkphosphatschichten geschützten Stahlsubstrate durch Feuchtigkeit und Salze stark angegriffen werden [21].

Aus diesen Gründen könnte ein Korrosionsschutz auf Borophosphatbasis mit diversen Vorteilen verbunden sein. Sowohl Zink- als auch Eisenborophosphate haben eine extrem hohe Resistenz gegenüber mineralischen Säuren. Sie bilden sich ohne weiteres in einem pH-Bereich von 1, und werden deshalb auch bis hin zu sehr niedrigen pH-Werten von 1-2 nicht angegriffen. Ein Angriff durch Alkalien konnte weder beim helikalen Natriumeisen(II)borophosphat  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [22] noch beim Natriumeisen(III)borophosphat  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] nachgewiesen werden. Wenn es also gelänge unter milden Bedingungen eine gleichmäßige, geschlossene Schicht eines Zink- oder Eisenborophosphats auf ein Metallsubstrat aufzubringen, so ist zu vermuten daß Korrosionsschutzschichten auf Borophosphatbasis denen auf Phosphatbasis überlegen sein könnten.

Borophosphatbeschichtungen müssten allerdings auch die übliche Nachbehandlung der Substrate vor dem Lackieren überstehen, also das Einbrennen des verwendeten Lackes bei 180 °C. Die helikalen Natriumzink-, Natriummagnesium- oder Natriumeisen(II)-borophosphate  $\text{NaM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22] sind ohne weiteres bis zu dieser Temperatur beständig. Sie weisen außerdem eine chemische Analogie zu den beiden in der Zinkphosphatierung erzeugten Phosphaten Phosphophyllit  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [20] und Hopeit  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [19] auf, indem sie beim Erwärmen reversibel zwei Moleküle Kristallwasser pro Formeleinheit abgeben. Das monokline Natriumeisen(III)borophosphat  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] ist bis zu einer Temperatur von 410 °C beständig.

Problematisch erscheint bei all diesen Verbindungen allein die Frage der technischen Realisierbarkeit der 'Borophosphatierung'. Alle erwähnten Borophosphate wurden bisher üblicherweise unter hydrothermalen Bedingungen im Temperaturbereich zwischen 150 und 180 °C und bei pH-Werten von <1 bis 2, oder über Hochtemperatursynthesen bei Temperaturen zwischen 600 und 1200 °C hergestellt [1]. Die Reaktionsdauer bei der Hydrothermalsynthese im Autoklaven beträgt dabei minimal zwei Tage. Automobilkarosserien, überhaupt niedriglegierter Stahl, würden eine solche Behandlung nicht überstehen. Das Trägermaterial würde sich unter diesen Bedingungen bereits vor der Bildung eines Borophosphats zum größten Teil auflösen.

Thema dieser Arbeit war es, die Darstellung der Borophosphate bei Normaldruck und bei Temperaturen unterhalb 100 °C zu realisieren. Die Reaktion von Metallsubstraten in wässrigen Metallborat-Metallphosphat-Lösungen sollte untersucht werden. Dabei sollte geprüft werden, ob es überhaupt möglich ist, Borophosphate auf einem metallischen Substrat abzuscheiden, und falls dies gelingen sollte, experimentell zu untersuchen unter welchen Bedingungen sich eine möglichst gleichmäßige, dichte Beschichtung auf dem Substrat bildet.

Weitere Ziele waren die Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der durch die Behandlung von metallischen Substraten in Metallborat-Metallphosphat-Lösungen erhaltenen Beschichtungen, und der Versuch ein technisch und wirtschaftlich realisierbares Verfahren zur Beschichtung von Metallsubstraten mit Borophosphaten zu entwickeln.

Bei der Phosphatierung von Metallen wird häufig auch Aluminium als Substratmetall verwendet [24]. Da zu Beginn dieser Arbeit noch keine kristallinen Aluminiumborophosphat-Verbindungen bekannt waren, sollten Borophosphate im System  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$  -  $\text{H}_2\text{O}$  und in den Systemen  $\text{M}_2\text{O}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$  -  $\text{H}_2\text{O}$  mit ( $\text{M} = \text{K}, \text{Na}$ ) synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

## 2 Experimentelle Methoden

### 2.1 Synthese neuer Aluminiumverbindungen

Die Darstellung der ternären bzw. quaternären Aluminiumborophosphat-Verbindungen erfolgte unter milden hydrothermalen Bedingungen bei 150 bis 170 °C. Hierbei wurden als Edukte Aluminiumdihydrogenphosphat, Borsäure bzw. Alkalimetallborate sowie Phosphorsäure bzw. Alkalimetallhydrogenphosphate eingesetzt. Als Reaktionsgefäße wurden Teflonautoklaven der Firma Roth mit einem Innenvolumen von 10 bzw. 20 ml verwendet. Die eingesetzten Gesamtstoffmengen betrugen zwischen 20 und 100 mmol. Die Edukte wurden zunächst in Bechergläser (Volumina 50 ml) eingewogen. Nach der Einwaage der Edukte wurden jeweils noch etwa 10 - 20 ml Wasser zugesetzt. Gegebenenfalls wurden noch 2 - 10 ml 18% HCl zur Einstellung eines sauren pH-Wertes ( $\text{pH} < 3$ ) zugegeben. Das Gemisch wurde anschließend unter Rühren erhitzt und auf etwa 10 – 15 ml eingeeengt. Unter diesen Bedingungen bildeten sich weitgehend klare, hochviskose, stark übersättigte Lösungen. Der pH-Wert der entstandenen Gele lag zwischen 0 und 2.5. Die Lösungen wurden anschließend in Teflonautoklaven überführt und im Trockenofen bis zu zwei Wochen bei 150 - 170 °C unter autogenem Druck umgesetzt. Der Füllungsgrad der Teflonautoklaven lag zwischen 40 und 90%. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Autoklaven dem Trockenofen entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen festen Reaktionsprodukte wurden grob zerkleinert, im Vakuum von der Mutterlauge abfiltriert und mehrfach mit heißem entmineralisiertem Wasser und 42% Phosphorsäure gewaschen, um Rückstände der Mutterlauge und auskristallisierte Borsäure zu entfernen. Die gereinigten Produkte wurden in Petrischalen überführt und bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Aus den erhaltenen Feststoffen wurden schließlich unter einem Stereomikroskop (Binokular, maximale Vergrößerung 40fach) Einkristalle zur Röntgenstrukturbestimmung separiert. Für Röntgenpulveruntersuchungen wurden Teile der Proben in einem Achatmörser zerrieben.

Tabelle 2.1.1: Verwendete Edukte sowie Hersteller und Reinheitsgrad

Verbindung	Hersteller	Reinheitsgrad
$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	Riedel-de-Haen	$\geq 99\%$
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck	p.a., $\geq 99\%$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	p.a., $\geq 99\%$
$\text{ZnCl}_2$	Merck	$\geq 98\%$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de-Haen	$\geq 99\%$
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Aldrich	$\geq 98\%$
$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	$\geq 99\%$
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de-Haen	reinst
$\text{H}_3\text{BO}_3$	Roth	$\geq 99.9\%$
$\text{H}_3\text{PO}_4$ 85%	Merck	p.a., $\geq 99\%$
HCl 37%	Merck	reinst
NaOH	Riedel-de-Haen	p.a., $\geq 99\%$

## 2.2 Synthese von Borophosphaten unter nicht hydrothermalen Bedingungen

Zur Synthese von Borophosphaten unter nicht hydrothermalen Bedingungen wurden als Edukte Zinkoxid und -chlorid, Eisen(II)sulfat-Heptahydrat, Aluminiumdihydrogenphosphat, Alkalimetallborate und -phosphate sowie Borsäure und 85% Phosphorsäure verwendet. Die eingesetzten Gesamtstoffmengen lagen zwischen 10 und 100 mmol. Alle Edukte wurden zunächst in Bechergläser eingewogen (Volumina 50ml) und nach Zugabe von 10 - 30 ml Wasser unter Rühren erhitzt bis eine klare oder nur wenig trübe Lösung entstand. Anschließend wurde die Lösung auf 50 °C abgekühlt und der pH-Wert der Lösung bei 50 °C durch eine Messung mit dem pH-Meter (pH 597 der Firma WTW) bestimmt. Die Temperatur von 50 °C wurde gewählt, um eine Verfälschung der Meßergebnisse zu vermeiden, da bei geringeren Temperaturen große Teile der in der Lösung enthaltenen Borsäure und evtl. auch andere Substanzen auskristallisierten. Die Lösung wurde danach mit 10% Natriumhydroxid-lösung bzw. 18% HCl auf den gewünschten pH-Wert eingestellt und in verschließbare Laborflaschen (Fa. Roth, Volumina 50 ml) überführt. In diesen wurden die Lösungen zwischen zwei und sieben Tagen bei 60 - 100 °C im Trockenschrank erhitzt. Die

erhaltenen Reaktionsprodukte wurden grob zerkleinert, am Vakuum von der Mutterlauge abfiltriert und weiter behandelt wie bereits unter 2.1 beschrieben.

### **2.2.1 Charakterisierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte**

#### **2.2.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie**

Zur Identifizierung der kristallinen Reaktionsprodukte wurden Röntgenpulverdiffraktogramme angefertigt. Die Messungen wurden an rechnergesteuerten Pulverdiffraktometern der Firma STOE (STADI P2,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Ge(111)-Monochromator) in einem Winkelbereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  in Transmission (Debye-Scherrer-Geometrie) aufgenommen. Es wurden ein Diffraktometer mit linearem ortsempfindlichen Detektor ( $5^\circ$ -Meßbereich) sowie ein Diffraktometer mit einem gekrümmten PSD (Position Sensitive Detector,  $35^\circ$ -Meßbereich) verwendet. Neben diesen Geräten kam eine HUBER-Guinier-Kamera mit Imaging-Plate-System ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - bzw.  $\text{CoK}_{\alpha}$ -Strahlung) zum Einsatz. Zur Messung wurden jeweils einige Milligramm der kristallinen Substanzen in einem Achatmörser fein verrieben und anschließend in Lindemann-Kapillaren gefüllt (Außendurchmesser 0.3 mm; Wanddicke 0.01 mm). Die Kapillaren wurden abgeschmolzen und auf wachsbeschichteten Probenträgern befestigt. Zur Auswertung der erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurde ein Programm der Firma STOE verwendet [P1].

#### **2.2.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie in Reflexion und mit streifendem Einfall**

Zur Identifizierung kristalliner Reaktionsprodukte, die als Schichten auf verschiedenen Substraten (Aluminium, Stahl) aufgebracht waren stand ein  $\theta$ - $\theta$ -Diffraktometer der Firma STOE ( $\text{CoK}_{\alpha}$ -Strahlung) mit linearem PSD zur Verfügung. An diesem wurden Messungen in einem Winkelbereich zwischen  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  in Reflexion angefertigt. Es wurden Proben mit 10 mm Durchmesser mit Silikonschliffett auf einem Probenträger befestigt, der dann zur Messung auf das Gerät aufgesetzt wurde. Weiterhin stand eine HUBER-Guinier-Kamera mit linearem ortsempfindlichem Detektor zur Verfügung. An diesem Gerät konnten Messungen in einem Winkelbereich zwischen  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  mit streifendem Einfall (Einfallswinkel  $2^\circ - 10^\circ$ ) durchgeführt werden. Dazu wurden Proben mit 10 mm Durchmesser mit Silikonschliffett auf einem Messingträger befestigt. Dieser wurde in das Gerät eingesetzt und der Einfallswinkel eingestellt.



### 2.2.1.3 Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle wurden unter einem Stereomikroskop ausgewählt, und mit Zweikomponentenkleber auf einer zu einer Spitze ausgezogenen Glaskapillare (Durchmesser 0.2 mm; Wandstärke 0.01 mm) befestigt. Die Überprüfung der Kristallqualität erfolgte an einem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren. Die Messungen zur Einkristallstrukturbestimmung wurden an einem computergesteuerten Imaging-Plate-System (STOE IPDS;  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung) durchgeführt. Die Gitterkonstanten der untersuchten Verbindungen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den Winkelwerten von mindestens 25 Reflexen optimiert. Anschließend wurden bei Raumtemperatur die Reflexintensitäten von mindestens einem symmetrieunabhängigen Segment der Ewaldkugel vermessen. Im Anschluß wurden Korrekturen für Lorentz- bzw. Polarisationsseffekte durchgeführt und über symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt. Zur Lösung der Kristallstrukturen kamen zuerst direkte Methoden zur Anwendung (SHELXS-97) [P2], Anschließend wurden Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen sowie die Verfeinerung der Orts- und Auslenkungsparameter durchgeführt (SHELXL-97) [P3]. Die berechneten Strukturfaktoren ( $F_c$ ) wurden durch phasengerechte Summation der Streubeiträge aller in der Elementarzelle enthaltenen Atome ermittelt. Lage- und Auslenkungsparameter der Atome wurden durch ein Least-Squares-Verfahren (Full Matrix) in mehreren Zyklen optimiert bis die bestmögliche Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Reflexintensitäten erreicht war. Die graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte über das Programm DIAMOND [P4]. Nähere Angaben zu den Strukturlösungen sind bei den jeweiligen Verbindungen in Kapitel 3 aufgeführt.

### 2.2.1.4 Rietveld-Methode

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige neue Aluminiumborophosphate hergestellt, deren Kristallstrukturen bereits in isotypen Eisenborophosphaten realisiert waren. Zur Überprüfung der Richtigkeit der Strukturmodelle wurden in diesen Fällen die Röntgenpulverdiffraktogramme nach der Rietveld-Methode verfeinert [25]-[26]. Als Strukturmodell dienten dabei die Daten aus der Einkristall-Strukturbestimmung der jeweils isotypen Eisen(III)-Borophosphate.

Die Röntgenpulveraufnahme eines polykristallinen Materials kann als Überlagerung individueller Reflexprofile betrachtet werden. Die integrierte Fläche jedes Reflexes ist proportional der Bragg-Intensität  $I_K$ , wobei K für die Millerschen Indizes h, k und l steht. In einem Röntgenpulverdiffraktogramm werden Intensitätswerte  $y_{oi}$  (observed counts) an Punkten i gemessen, die sich zu Bragg-Intensitäten  $I_K$  summieren. Bei Röntgenpulverdiagrammen sind die individuellen Reflexe in der Regel nicht aufgelöst, sondern überlappen teilweise bis vollständig. Dabei tragen mehrere Reflexe zur gemessenen Intensität  $y_{oi}$  an einem beliebig gewählten Punkt i der Beugungsaufnahme bei. Bei einer Rietveld-Verfeinerung gilt es, die berechneten Intensitäten  $y_{ci}$  an die beobachteten Intensitäten  $y_{oi}$  am Meßpunkt i nach der Methode kleinster Fehlerquadrate anzupassen. Die berechneten Intensitäten  $y_{ci}$  für jeden Meßpunkt werden aus dem Strukturmodell nach folgender Gleichung berechnet:

$$y_{ci} = S \cdot \sum_K L_K \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi \cdot (2\theta_i - 2\theta_K) \cdot P_K \cdot A \cdot S_r \cdot E + y_{bi}$$

- K: Millersche Indizes h, k, l eines Bragg-Reflexes
- S: Skalierungsfaktor
- $L_K$ : enthält Lorentz-, Polarisations- und Multiplizitätsfaktor
- $F_K$ : Strukturfaktor für einen Bragg-Reflex
- $\Phi$ : gewählte Funktion für das Profil
- $P_K$ : Faktor für Vorzugsorientierung
- A: Absorptionsfaktor
- $S_r$ : Faktor für Oberflächenrauhigkeit
- E: Extinktionskoeffizient
- $y_{bi}$ : Untergrundintensität am i-ten Meßpunkt

Bei der Verfeinerung wird die Größe  $S_y$  (Residual) nach der Methode kleinster Fehlerquadrate in mehreren Zyklen minimiert.

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2$$

- $S_y$ : Residual
- $w_i$ : Wichtungsfaktor  $i/y_{oi}$

$y_{oi}$ : gemessene Intensität am i-ten Meßpunkt

$y_{ci}$ : berechnete Intensität am i-ten Meßpunkt

Im Verlauf der Rietveld-Verfeinerung werden die verfeinerbaren Parameter verändert, bis die Funktion  $S_y$  ein Minimum erreicht. Die für die Rietveld-Verfeinerung relevanten Übereinstimmungskriterien sind:

- Profilübereinstimmungsfaktor  $R_p$  (Pattern-R-Factor)

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i |y_{oi}|} \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i \cdot y_{oi}^2}}$$

- Strukturfaktor  $R_F$  (vergleichbar mit  $R_1$  bei Einkristalldiffraktometrie); basiert auf den beobachteten und berechneten Strukturamplituden  $F$

$$R_F = \frac{\sum_K ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum_K |F_{obs}|}$$

- Bragg R-Wert  $R$  für Bragg Intensitäten (vergleichbar mit  $wR_2$  bei der Einkristalldiffraktometrie)

$$R - \text{Bragg} = \frac{\sum_K |I_K(\text{obs}) - I_K(\text{calc})|}{\sum_K I_K(\text{obs})}$$

- Erwartungswert  $R_{exp}$ ; theoretisch minimaler Wert für  $R_{wp}$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i \cdot y_{oi}^2}}$$

$N$ : Anzahl der Meßpunkte

$P$ : Parameter

C: angewendete Constraints

– Gütekriterium “S”; Goodnes-of-Fit-Index (GoF)

$$- S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (y_{oi} - y_{ci})^2}{N - P + C}}$$

Die benötigten Röntgenpulverdiffraktogramme zur Rietveldverfeinerung wurden an dem unter Kapitel 2.2.1.1 beschriebenen Röntgenpulverdiffraktometer STADI P2 mit linearem ortsempfindlichen Detektor im Bereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0.02^\circ$  und einer Aufnahmedauer von 10 s/Schritt gemessen.

### **2.2.1.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)**

Ausgewählte Kristalle neuer Verbindungen sowie die Oberflächen von beschichteten Metallsubstraten wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop (PHILIPS XL30, bzw. JEOL JSM-6400 mit integrierter Einheit zur EDX-Analyse) untersucht. Das integrierte System zur energiedispersiven Röntgenanalyse diente dem qualitativen Nachweis der in den Proben enthaltenen Elemente. Die Proben wurden mit Hilfe elektrisch leitender Kohlenstoffpads auf Aluminiumträgern befestigt, anschließend mit einem dünnen Goldfilm besputtert und schließlich über eine Luftschleuse ins Gerät eingebracht. Die EDX-Analysen wurden mit Beschleunigungsspannungen von 15 - 20 kV und einer Meßzeit von 100 - 120 Sekunden durchgeführt (Detektor: Mit flüssigem Stickstoff gekühlter Lithium-dotierter Silicium-Einkristall). Die Auswertung der charakteristischen Röntgenspektren lieferte die Zusammensetzung der Proben, allerdings kann Bor auf diesem Wege nicht erfaßt werden. Abgesehen vom qualitativen Nachweis kann in günstigen Fällen auch ein halbquantitativer Nachweis der Elemente per EDX-Analyse erfolgen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die halbquantitative Analyse nur möglich ist, wenn eine sehr ebene Oberfläche der Probe und eine optimale Ausrichtung dieser zum Detektor vorliegen. Die Probenzusammensetzungen wurden über interne Standards bzw. direkt (standardlos) berechnet. Die Ergebnisse aus den EDX-Analysen wurden jeweils mit den Ergebnissen aus den ICP-AES- bzw. AAS-Analysen verglichen.

### **2.2.1.6 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)**

Zur Analyse der Schichtzusammensetzung wurden an einigen beschichteten Substraten Messungen mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) durchgeführt. Die Anregung der untersuchten Proben erfolgt bei der XPS mit Hilfe von Röntgenstrahlung. Durch diese wird eine Emission von sogenannten Photoelektronen bevorzugt aus den kernnahen Schalen der Atome verursacht. Die Energie der emittierten Photoelektronen hängt von der zugehörigen Bindungsenergie der betroffenen Elektronenschale ab und ist daher für jedes Element charakteristisch. Zudem verschieben sich die Energieniveaus der inneren Elektronenschalen je nach Bindungszustand des Atoms um einige Elektronenvolt (sogenannter "Chemical Shift"). Durch die Energie der Photoelektronen können sowohl die vorliegenden Elemente als auch deren Bindungszustand bestimmt werden. Die Austrittstiefe der Elektronen ist durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper begrenzt. Sie liegt im Bereich zwischen 0.5 und 9 nm. Dadurch eignet sich diese Methode besonders zur Analyse von Oberflächen. Die Messungen erfolgten an einem ESCALAB 5 (Fa. VG Scientific) mit  $\text{Mg-K}_{\alpha}$ -Strahlung mit  $E=1253.6 \text{ eV}$ .

### **2.2.2 Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)**

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der synthetisierten Aluminiumbosphosphate wurden DTA-TG-Messungen aufgenommen. Zum Einsatz kam hierbei eine Differenzthermoanalyse-Apparatur der Firma NETZSCH (Typ STA 409 C). Die Messungen erfolgten in offenen Korundtiegeln (Referenz: Leertiegel) unter statischer Luftatmosphäre. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen jeweils  $5 \text{ K/min}$ , die Maximaltemperatur der Messungen lag bei  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Messungen dienten der Verfolgung von thermischen Umwandlungs- und Zersetzungsprozessen in der Verbindung. Zur Auswertung der Diagramme wurde ein Programm der Firma NETZSCH benutzt. Dabei wurden sowohl die Massenänderungen als auch die thermischen Effekte in den Aufheiz- und Abkühlkurven berücksichtigt.

### **2.2.3 Induktiv gekoppelte Plasma-optische Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES)**

Die quantitative Analyse der Elemente in den dargestellten Verbindungen wurde mit Hilfe optischer Atomemissionsspektroskopie durchgeführt (Spektrometer VARIAN Vista RL). Dazu wurden 10 – 40 mg der zu analysierenden Substanz in 18% HCl bzw. in Königswasser gelöst und als Aerosol mit einem Trägergas (Ar) in die Plasmafackel ( $T = 6000 - 8000 \text{ K}$ ) eingebracht. Durch die Plasmaanregung werden dabei Spektrallinien ausgesandt, deren Intensität zur quantitativen Bestimmung der Elementgehalte in der verwendeten Lösung dient. Als Referenz wurden Standardlösungen ähnlicher Zusammensetzung mit bekannten Elementgehalten verwendet. Aus den ICP-AES-Analysen wurde die molare Zusammensetzung  $M^I : M^{II,III} : B : P$  berechnet.

### **2.2.4 Beschichtung von metallischen Substraten in Metallborat- Metallphosphat-Lösungen**

In den Experimenten zur Beschichtung von metallischen Substraten in wässriger Metallborat-Metallphosphat-Lösung wurden als Substrate kaltgewalzter Stahl (cold rolled steel, CRS), verzinkter Stahl (electrogalvanized Steel, EG) und Aluminium (AL) mit Kantenlängen von jeweils 100-200 mm und einer Dicke von 0.8 mm eingesetzt. Diese Metalle finden insbesondere im Automobilbau Verwendung.

- Stahl (CRS): RR ST 1405, kaltgewalztes Tiefziehblech (Fa. Thyssen), niedrig legiert mit einem Kohlenstoffgehalt  $\leq 0.08 \text{ Gew.-%}$ .
- Elektrolytisch verzinkter Stahl (EG), Elektrolytisch verzinktes Stahlblech (Hoesch Stahl AG); Stahl unlegiert, Kohlenstoffgehalt  $< 50 \text{ ppm}$ , durchschnittliche Dicke des Zinküberzugs  $7 \mu\text{m}$ .
- Aluminium (AL): Aluminiumlegierung AA-6016 (Fa. Chemetall)

Im weiteren Verlauf werden zur Bezeichnung der Substrate oftmals die in Klammern angegeben Abkürzungen (CRS, EG, AL) verwendet.

Zur Herstellung der Metallborat-Metallphosphat-Lösungen kamen die in Tabelle 2.2.2 aufgeführten Edukte zum Einsatz.

Tabelle 2.2.1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Metallsubstrate. Bei den verzinkten Substraten ist die Zusammensetzung des Zinküberzugs angegeben.

Bestandteile [Gew.-%]	CRS	EG	AL
Fe	>99.3		
Zn		>99,9	
Al			90.7
Si	≤0.1		4.7
Pb			
Mn	≤0.4		
C	≤0.08		
Mg			4.5

Tabelle 2.2.2 :Verwendete Edukte sowie Hersteller und Reinheitsgrad

Verbindungen	Hersteller	Reinheitsgrad
$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	Riedel-de-Haen	≥ 99%
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck	p.a., ≥ 99%
ZnO	Merck	p.a., ≥ 99%
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de-Haen	≥ 99%
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de-Haen	Reinst
$\text{H}_3\text{BO}_3$	Roth	≥ 99.9%
$\text{H}_3\text{PO}_4$ 85%	Merck	p.a., ≥ 99%
NaOH	Riedel-de-Haen	p.a., ≥ 99%
Ridoline 1401	Henkel	k.A.
Ridoline 1250 i	Henkel	k.A.
Fixodine C 9112	Henkel	k.A.
Granodine 1994	Henkel	k.A.
Hydroxylaminsulfonsäure	Riedel-de-Haen	p.a
$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Roth	p.a.

### 2.2.4.1 Beschichtung mit Konvektion im Tauchbad

Die Experimente zur Beschichtung von metallischen Substraten im Tauchbad wurden in Anlehnung an die Metallphosphatierung durchgeführt. Bei der Metallphosphatierung laufen auf und an der Metalloberfläche mehrere gekoppelte Reaktionen ab, die sich durch folgende Schritte beschreiben lassen [27]-[29]:

- Beizangriff auf das Metall
- Erhöhung des pH-Werts an der Oberfläche des Substrats
- Übersättigung der Lösung an der Oberfläche des Substrats
- Kristallkeimbildung auf dem Metall
- Aufwachsen einer Phosphatschicht auf dem Metall

Ziel der Experimente war es, in Anlehnung an die Phosphatierung in einer Metallborat-Metallphosphat-Lösung ein kristallines Borophosphat auf einem metallischen Substrat abzuscheiden.

Zur Behandlung der metallischen Substrate wurden Tauchbäder eingesetzt, die mit Kontaktthermometern auf die gewünschten Behandlungstemperaturen eingestellt wurden. Eine gleichmäßige Durchmischung der Lösungen wurde mit Magnetrührgeräten gewährleistet. Die eingesetzten Substrate wurden zuerst mit dem alkalischen Reiniger Ridoline 1401 (Fa. Henkel) gereinigt. Dabei wurden die Stahlsubstrate 20 Minuten lang bei 65-75 °C in einer 3% Lösung Ridoline 1401 belassen, die verzinkten Stahlbleche wurden lediglich 5 min lang in dieser Lösung gereinigt. Für Aluminiumsubstrate wurde als Reiniger Ridoline 1250i (Fa. Henkel) mit einer Konzentration von 25 g/l bei 60 °C verwendet. Die Aluminiumsubstrate wurden 5 min in dieser Lösung gereinigt. Anschließend wurden die Substrate jeweils mit entmineralisiertem Wasser gespült. In einigen Fällen folgte eine einminütige Aktivierung mit einer Titanphosphat-Suspension [30], [31], [32], [33] dazu wurde eine 0.2% Lösung Fixodine C 9112 (Fa. Henkel) in entionisiertem Wasser bei Raumtemperatur verwendet. Da die Wirksamkeit der Aktivierung nach einer längeren Standzeit nachläßt, wurde die Suspension jeden Tag frisch angesetzt. Nach der Aktivierung wurden die Bleche ohne weitere Zwischenspülung in Metallborat-Metallphosphat-Lösungen unterschiedlicher



Zusammensetzung eingetaucht. Die Lösungen enthielten als Beschleuniger Hydroxylaminsulfonsäure (HAS) bzw. Natriumperboratmonohydrat ( $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Ein Beschleuniger war notwendig, da sich in den sauren Behandlungslösungen ein Teil des Metallsubstrats unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff auflöste. Der Beschleuniger reagiert mit dem an der Metalloberfläche gebildeten Wasserstoff und verhindert so eine Belegung der Oberfläche, so daß eine gleichmäßige Beschichtung der Substrate gewährleistet ist [34], [35]. Die Behandlungsdauer der Metallsubstrate in diesen Bädern variierte zwischen zwei Minuten und mehreren Stunden bei Temperaturen von 50 – 80 °C und pH-Werten zwischen 0.5 und 11. Abschließend wurden die Substrate wiederum in kaltem, entionisiertem Wasser gespült und mit Preßluft getrocknet. Die Aktivierung wurde nicht bei jedem Experiment verwendet. In diesem Fall erfolgte die Behandlung in den Metallborat-Metallphosphat-Lösungen direkt nach dem Spülen mit entmineralisiertem Wasser.

### **2.2.4.2 Beschichtung ohne Konvektion in Laborflaschen**

Zur Beschichtung von Stahlsubstraten ohne Konvektion wurde ähnlich verfahren wie in den Synthesexperimenten zur Darstellung von Borophosphaten unter milden Bedingungen. Die Edukte wurden in Form von Zinkoxid, Eisen(II)heptahydrat, Aluminiumdihydrogenphosphat, Borax, Dinatriumhydrogenphosphat und 85% Phosphorsäure eingewogen. Anschließend wurden etwa 10 ml entionisiertes Wasser zugegeben, die Mischung unter Rühren zum Sieden erhitzt und auf ein Volumen von etwa 10 ml eingeeengt. Die Bestimmung des pH-Wertes der Lösungen erfolgte mit einem pH-Meter bei 50 °C. Die erhaltenen Lösungen wurden in verschließbare Laborflaschen (Fa. Roth, Volumina 50 ml) eingefüllt. In den Deckeln der für diese Experimente verwendeten Laborflaschen waren Teflon-Inlays mit zwei schlitzförmigen Vertiefungen am unteren Ende angebracht (s. Abbildung 2.2.1). In diese Vertiefungen wurde jeweils ein Metallsubstrat mit einem Durchmesser von 10 mm eingeschoben. Beim Verschließen der Laborflaschen wurden die Substrate vollständig in die Syntheselösung eingetaucht. Die verwendeten Metallsubstrate (CRS, EG, Al) wurden in einem ersten Schritt gereinigt wie in Kapitel 2.2.4.1 beschrieben, danach wurden aus den Metallplatten runde Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt und die Substrate nochmals 5 min lang in Aceton gespült und mit einem faserfreien Tuch abgerieben. Diesen Lösungen wurden als Beschleuniger entweder Hydroxylaminsulfonsäure, oder eine Mischung aus Natriumnitrat und Natriumnitrit im Verhältnis 1 : 1

oder Natriumperboratmonohydrat zugesetzt. Zur Reaktion wurden die Laborflaschen 7 - 48 h bei einer Temperatur von 60 – 100 °C im Trockenschrank belassen. Im Anschluß wurden die Proben dem Trockenschrank entnommen und sofort geöffnet. Die Metallsubstrate wurden mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 60 °C im Trockenofen getrocknet. Die festen Reaktionsprodukte im Bodensatz wurden am Wasserstrahlvakuum von der Mutterlauge getrennt, mit heißem Wasser und halbkonzentrierter Phosphorsäure gewaschen und ebenfalls im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

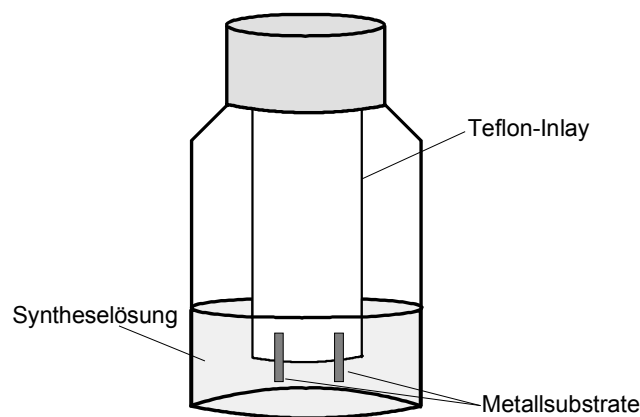


Abbildung 2.2.1: Laborflasche mit Teflon-Inlay zur Beschichtung von Metallsubstraten in wässrigen Metallphosphat-Metallborat-Lösungen.

### 2.3 Wechselklimatests (WKT)

Zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der auf den Metallsubstraten abgedruckten Schichten wurden Wechselklimatests (WKT) nach VDA 621-415 durchgeführt [36], [37], [38], [39]. Ein Wechselklimatest wurde nur an den in Tauchbädern beschichteten Substraten durchgeführt, da für die Halterungen im Wechselklimaschrank Substrate mit Mindestabmessungen von 100·200 mm benötigt wurden. Zuerst wurden die beschichteten Substrate einer kathodischen Tauchlackierung unterzogen (Lackierung CG 310, Fa. BASF). Anschließend wurde der obere Teil des Substrats mit einer bis zum Metalluntergrund durchgehenden geraden Ritzspur versehen, auf die untere Hälfte wurde mit Preßluft (2 bar) kantiger Stahlschrot mit 4 - 5 mm Durchmesser aufgeblasen. Durch diese Behandlung wurde ein Steinschlag auf

dem Substrat simuliert. Schließlich wurden die Substrate im Wechselklimaschrank 10 Prüfzyklen nach VDA 621–415 unterzogen. Ein Prüfzyklus dauerte 7 Tage und bestand aus:

- 1 Tag Salzsprühnebelprüfung bei 35 °C
- 4 Tage Kondenswasser – Wechselklima bei 40 - 55 °C
- 2 Tage Raumtemperatur 18 – 28 °C

Nach Beendigung des Wechselklimatests wurden die Substrate mit fließendem Wasser abgespült. Durch die Wechselklimabehandlung wies die Lackschicht der Substrate an der Ritzspur und auch in der vorher mit Stahlschrot behandelten unteren Hälfte Blasenbildung und Risse auf. Der dem Substrat noch anhaftende unterrostete Lackfilm wurde mechanisch mit einem breiten Spatel abgekratzt. Anschließend wurden jeweils an 6 Punkten der Ritzspur mit Hilfe einer Lupe (Vergrößerung 10fach) die Unterwanderung  $U_d$  bestimmt. Diese wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$U_d = \frac{d - d_0}{2}$$

- d: Gesamtbreite der unterrosteten Zone (arithmetischer Mittelwert) in mm
- $d_0$ : Breite der ursprünglichen Ritzspur in mm
- d: Breite des freiliegenden Metalls nach Entfernen des unterrosteten Lackfilms

Je niedriger die Unterwanderung der Beschichtung ausfällt, um so besser ist die Korrosionsresistenz der Schicht.

Weiterhin wurde an der mit Steinschlag behandelten Hälfte des Substrats der Kennwert für die Lackhaftung  $k$  bestimmt. Dies erfolgte durch optischen Vergleich der getesteten Bleche mit vorgegebenen Standards. Als Standards wurden Fotografien von im Wechselklimatest behandelten Substraten verwendet, deren Lackschicht unterschiedlich stark angegriffen wurde. Den Standards waren je nach Intensität der Rostspuren unterschiedliche Kennwerte zwischen 0 und 9 zugeordnet, wobei ein niedriger Wert einer guten Haftung der Lackschicht auf dem Substrat entsprach. Bei einem

Kennwert von 0 konnte praktisch kein Angriff der Lackschicht festgestellt werden, bei einem Kennwert von 9 war keine Lackschicht mehr vorhanden. Durch Vergleich mit den Standards wurde den behandelten Substraten ein Kennwert für die Lackhaftung im Bereich zwischen 0 und 9 zugewiesen.

### 2.4 Schichtgewichtsbestimmung

Zur Charakterisierung der auf den Substraten abgeschiedenen Schichten wurde eine Schichtgewichtsbestimmung durchgeführt. Dazu wurden jeweils zwei der behandelten Substrate mit der Stahlschere in mehrere Streifen geschnitten und gewogen. Anschließend wurden die Blechteile 20 Minuten lang in einem 250 ml Becherglas mit 200 ml verdünnter 3% Chromsäurelösung bei Raumtemperatur bzw. bei 70 °C behandelt, um die Beschichtung abzulösen. Alternativ dazu wurden die behandelten Bleche 20 Minuten lang mit alkalischer EDTA-Lösung bei 70 °C behandelt [11]. Nach dem Bad in der Behandlungslösung wurden die Substrate mit fließendem Wasser abgespült, mit Preßluft getrocknet und wiederum gewogen. Das Schichtgewicht  $S$  wird nach folgender Formel berechnet.

$$S = \frac{m_0 - m_1}{A}$$

$m_0$ : Gewicht des Substrats vor der Schichtablösung in g

$m_1$ : Gewicht des Substrats nach der Schichtablösung in g

$A$ : Fläche des Substrats in  $m^2$

### 2.5 Schichtdickenbestimmung

Die unter Kapitel 2.4 beschriebene Schichtgewichtsbestimmung war nicht immer erfolgreich. In vielen Fällen konnte die in den Experimenten hergestellte Beschichtung weder durch die Chromsäurelösung noch durch die alkalische EDTA-Lösung abgelöst werden. Alternativ wurde die Schichtdicke der behandelten Substrate bestimmt. Dazu wurden aus den beschichteten Blechen Proben von 20x20 mm Größe herausgeschnitten und auf diesen mit einem Kalottenpräparationsgerät (Kalopräp, Fa. Wirtz-Buehler) ein Kalottenschliff angefertigt. Dabei wurde mit einer rotierenden Stahlkugel unter Zugabe von Schleifmittel eine kalottenförmige Vertiefung in die O-

berfläche des Substrats eingeschliffen. Die Proben wurden in den Probenhalter des Kalottenpräparationsgerätes eingespannt und der Schliff mit einer Stahlkugel von 20 mm Durchmesser bei einer Geschwindigkeit von 35 Umdrehungen/s und einer Schleifdauer von 3.5 Minuten angefertigt. Als Schleifmittel wurden Diamantsuspensionen mit Partikelgrößen von 6 und 3  $\mu$  sowie Tonerdesuspensionen mit Partikelgrößen von 1 und 0.25  $\mu$  verwendet. Bilder der eingeschliffenen Kalotten wurden unter dem Lichtmikroskop im Dunkelfeld bei einhundertfacher Vergrößerung angefertigt. Die Bilder wurden mit Hilfe eines Grafikprogramms (MICROGRAFX DESIGNER 7.1 [P6]) ausgewertet. Abbildung 2.5.1 zeigt eine schematische Darstellung des Schleif- und Auswertungsprinzips.

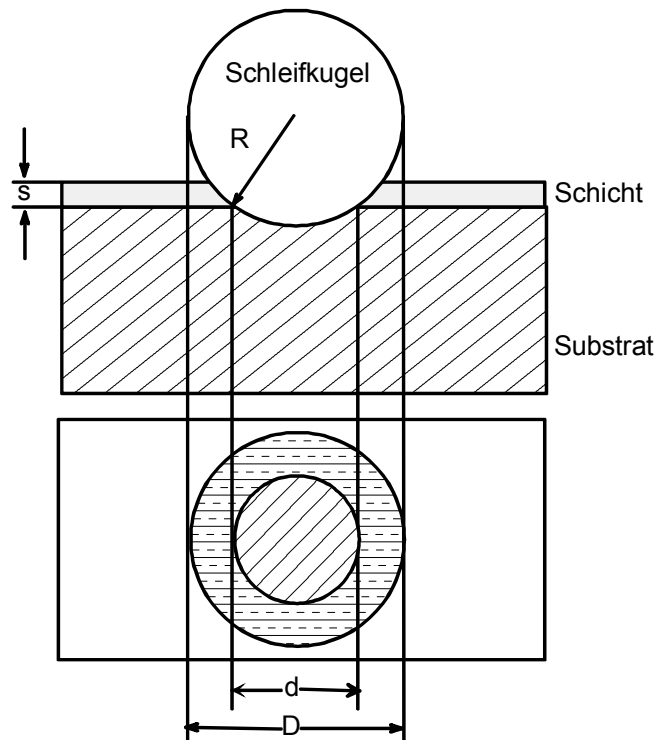


Abbildung 2.5.1: Schematische Darstellung eines Kalottenschliffs und des Auswertungsprinzips.

Die Schichtdicke  $s$  lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$s = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{4R^2 - d^2} - \sqrt{4R^2 - D^2} \right]$$

R: Radius der Schleifkugel

d: Durchmesser des inneren Schichtringes

D: Durchmesser der gesamten Kalotte

Da die Schichtdicken an unterschiedlichen Stellen der einzelnen Substrate stark variieren können, wurden jeweils 4 Kalottenschliffe pro Substrat hergestellt und ausgewertet, um eine mittlere Schichtdicke angeben zu können.

### 2.6 Statistische Versuchsplanung

In den Experimenten zur Abscheidung von Schichten auf Metallsubstraten in metallphosphat-metallborathaltigen Lösungen wurde eine Vielzahl von Parametern variiert (Zusammensetzung der Lösung, Behandlungstemperatur, Behandlungszeit, pH-Wert, Aktivierung). Um die Anzahl der Experimente zu verringern, die notwendig waren um ein aussagekräftiges Ergebnis bezüglich der Zusammensetzung und der Korrosionsresistenz der gebildeten Schichten bei unterschiedlichen Einflußparametern zu erhalten, wurde für die Experimente zur Abscheidung von Schichten auf Stahlsubstraten in eisen- und aluminiumhaltiger Lösung im Tauchbad jeweils ein Versuchsplan im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung erstellt. Mit Hilfe dieses Versuchsplans wurden mehrere Einflußparameter gleichzeitig systematisch variiert.

Folgende Parameter gingen als Einflußfaktoren in die statistische Versuchsplanung ein:

- Zusammensetzung der Beschichtungslösung in Bezug auf Na,  $M^{III}$ , B, P, wobei der Anteil von  $M^{III}$  jeweils gleich 1 gesetzt wurde (Normierung) und die restlichen Elementanteile im Molverhältnis zu  $M^{III}$  angegeben wurden
- die Behandlungstemperatur im Tauchbad
- die Verweildauer der Substrate im Tauchbad

Temperatur und Verweildauer wurden jeweils dreifach abgestuft. Die Experimente wurden bei Temperaturen von 50, 65 und 80 °C, sowie Behandlungszeiten von 3, 16 und 30 min durchgeführt.

Für die Experimente in eisenhaltiger Phosphat-Borat-Lösung wurde der Versuchsplan 1 erstellt. Hier wurde das Molverhältnis von Natrium zu Eisen in der Behandlungslösung in 5 Stufen im Bereich zwischen 4 und 16 variiert. Das Molverhältnis von Bor zu Eisen wurde in drei Stufen im Bereich zwischen 2 und 4 und das Molverhältnis von Phosphor zu Eisen in fünf Stufen im Bereich zwischen 7 und 19 variiert. In Tabelle 2.6.1 sind die verwendeten Parameter aufgeführt. Mit Hilfe des Programms APO [P6] wurde ein Versuchsplan für 5 Einflußparameter generiert, von denen 3 Parameter jeweils dreifach und 2 Parameter jeweils fünffach abgestuft waren.

Tabelle 2.6.1: Verwendete Parameter im Versuchsplan 1 (Beschichtung von Stahlsubstraten in eisenhaltiger Phosphat-Borat-Lösung)

Molverhältnis in Bezug auf Eisen			Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]
Na	B	P		
4, 7, 10, 13, 16	2, 3, 4	7, 10, 13, 16, 19	50, 65, 80	3, 16, 30

Für die Experimente in aluminiumhaltiger Phosphat-Borat-Lösung wurde der Versuchsplan 2 erstellt. Hier wurde das molare Verhältnis von Natrium zu Aluminium in der Behandlungslösung in neun Stufen im Bereich zwischen 3 und 16 variiert. Das Molverhältnis von Bor zu Eisen wurde in drei Stufen im Bereich zwischen 2 und 4 und das molare Verhältnis von Phosphor zu Eisen in acht Stufen im Bereich zwischen 4 und 19 variiert. In Tabelle 2.6.2 sind die verwendeten Parameter aufgeführt. Mit Hilfe des Programms APO [P6] wurde ein Versuchsplan für 5 Einflußparameter generiert, von denen 3 Parameter jeweils dreifach, 1 Parameter neunfach und 1 Parameter achtfach abgestuft waren. Als Nebenbedingung wurde das molare Verhältnis von Natrium zu Phosphor in allen Experimenten auf  $\leq 1$  festgelegt. Durch diese Nebenbedingung resultierte in allen Beschichtungslösungen des Versuchsplans 2 ein pH-Wert kleiner 5. Eine Bildung von Umwandlungsschichten auf metallischen Substraten ist nur unterhalb eines pH-Werts von 5 möglich.

Tabelle 2.6.2: Verwendete Parameter im Versuchsplan 2 (Beschichtung von Stahlsubstraten in aluminiumhaltiger Phosphat-Borat-Lösung)

Molverhältnis in Bezug auf Eisen			Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]
Na	B	P		
3, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 13, 16	2, 3, 4	4, 8, 11, 13, 14, 15, 17, 19	50, 65, 80	3, 16, 30

Als Auswertungsparameter der statistischen Versuchsplanung dienten:

- Schichtdicke (ja/nein) auf dem behandelten Substrat
- Schichtdicke des behandelten Substrats
- pH-Wert der Beschichtungslösung
- Unterwanderung im Wechselklimatetest
- Lackhaftung im Wechselklimatetest

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte über Least-Squares-Verfahren mit Hilfe des Programms APO (P6).

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Darstellung und Charakterisierung neuer Aluminiumborophosphate

#### 3.1.1 $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$

##### 3.1.1.1 Darstellung

Die Synthese von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  wurde unter milden hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden 2.12 g  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , 2.61 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und 3.63



g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molares Verhältnis 1 : 1 : 4.7) in 10 ml Wasser unter Erwärmen aufgelöst und auf etwa 10 ml eingeeengt. Es bildete sich eine klare, hochviskose Lösung mit einem pH-Wert von 1.5. Das erhaltene klare Gel wurde fünf Tage in Teflon-Autoklaven (Füllungsgrad 50%) auf 165 °C erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Autoklaven dem Trockenschrank entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die entstandenen kristallinen Produkte wurden durch Filtration am Wasserstrahlvakuum von der Mutterlauge getrennt, mit heißem Wasser sowie halbkonzentrierter  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Unter diesen Bedingungen kristallisierte  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  in Form von farblosen monoklinen Prismen (Abbildung 3.1.1).

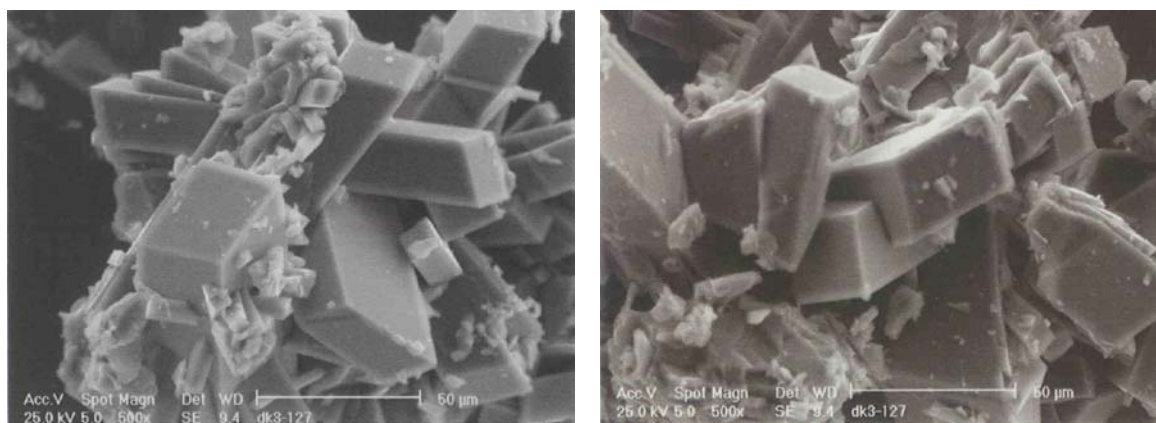


Abbildung 3.1.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme kristalliner Aggregate von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ . Darstellung durch Hydrothermalsynthese bei 165 °C. Zu erkennen ist der monoklin-prismatische Habitus der Kristalle.

Das Produkt erwies sich als röntgenographisch phasenrein. Abbildung 3.1.2 zeigt das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  im Vergleich zu dem aus Einkristalldaten (s. Kapitel 3.1.1.2) berechneten Strichdiagramm der Verbindung. Die analytische Charakterisierung erfolgte über ICP-AES-Messungen und ergab ein molares Verhältnis von Na : Al : B : P von 1 : 1 : 1 : 2. Eine Übereinstimmung des Röntgenpulverdiffraktogramms mit bekannten Aluminiumverbindungen wurde nicht festgestellt, allerdings deutete ein Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme auf eine Isotypie zum bereits dargestellten  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] hin.

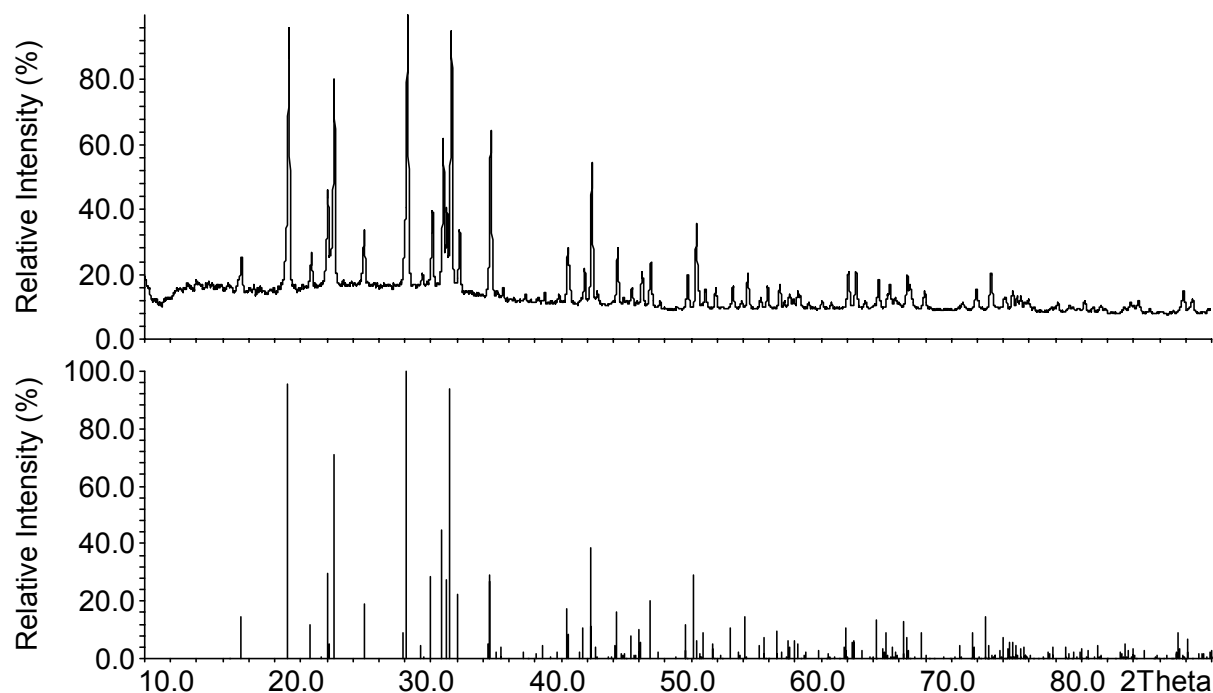


Abbildung 3.1.2: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  (oben), verglichen mit dem aus Einkristalldaten (s. Kapitel 3.1.1.2) berechneten Strichdiagramm (unten).

### 3.1.1.2 Kristallstrukturbestimmung

Unter dem Lichtmikroskop wurden Kristalle von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  zur Einkristallstrukturbestimmung ausgewählt. Der zur Messung herangezogene Einkristall hatte Kantenlängen von etwa 0.1·0.1·0.5 mm. Zur Kristallstrukturbestimmung wurde ein Imaging-Plate-Diffraktometer (Stoe IPDS,  $\text{AgK}_{\alpha}$ -Strahlung) verwendet. Nähere Angaben zur Datensammlung sowie die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.1.1 aufgeführt. Die Atompositionen sowie die äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.1.2, die anisotropen Auslenkungsparameter der Atome in

Tabelle 3.1.3 dargestellt. Die Lösung der Kristallstruktur gelang über direkte Phasenbestimmungsmethoden in der monoklinen Raumgruppe C 2/ c [P2]. Die daraus abgeleiteten Atomlagen für Natrium, Aluminium und Phosphor wurden verfeinert und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert [P3]. Anschließende Fourier- und Differenzfouriersynthesen [P3] lieferten die Positionen der Sauerstoffatome, des Boratoms sowie der Wasserstoffatome. Die Verfeinerung der Kristallstruktur lieferte einen R-Wert von 4.9 %. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel aus der Struktur sind in

Tabelle 3.1.4 angegeben.

Tabelle 3.1.1: Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ .

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/ c
Gitterkonstanten [pm]	a = 1049.7(2) b = 799.3(2) c = 907.7(2) $\beta$ = 117.26(3)
Volumen der Elementarzelle VEZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	V = 677.0
Zahl der Formeleinheiten Z	4
Röntgenogr. Dichte $\rho$ (berechnet) [ $\text{g/cm}^3$ ]	2.803
Diffraktometer	Stoe IPDS. $\text{AgK}_\alpha$ -Strahlung
Absorptionskoeffizient :( $\text{AgK}_\alpha$ ) [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4.59
2 $\theta$ -Bereich [°]	5.3 – 43.9
Miller-Index-Bereich	$-14 \leq h \leq 14$ , $-10 \leq k \leq 10$ , $-12 \leq l \leq 12$
Zahl der gemessenen Reflexe	4433
Zahl der unabhängigen Reflexe	847 ( $R_{\text{int}} = 0.1609$ )
Korrekturen	Lorentz, Polarisation
Strukturlösung	SHELXS-97
Strukturverfeinerung	SHELXL-97
Zahl der freien Parameter	74
Goodness-of-fit on $F^2$	0.862

Forts. Tabelle 3.1.1: Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ .

R-Werte für Reflexe mit $I \geq 4\sigma$	$R1 = 0.0494$ ; $wR2 = 0.093$
R-Werte für alle Daten	$R1 = 0.1205$ ; $wR2 = 0.1674$
Restelektronendichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	0.6 / -0.59

Tabelle 3.1.2: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$ ]. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Na	4e	$\frac{1}{2}$	0.3659(5)	$\frac{3}{4}$	0.0221(9)
Al	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0.0080(5)
B	4e	$\frac{1}{2}$	0.033(1)	$\frac{1}{4}$	0.0052(16)
P	8f	0.2255(1)	0.0656(2)	0.6822(2)	0.0068(3)
O(1)	8f	0.4323(4)	0.1365(2)	1.1000(4)	0.0090(8)
O(2)	8f	0.3919(4)	0.0796(5)	0.7579(4)	0.0100(8)
O(3)	8f	0.1805(4)	0.0961(5)	0.8163(4)	0.0850(8)
O(4)	8f	0.1783(4)	-0.1085(5)	0.6098(4)	0.0102(8)
O(5)	8f	0.1611(4)	0.2010(5)	0.5462(4)	0.0129(8)
H(1)	8f	0.478	0.170(9)	1.071(8)	0.020
H(2)	4d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.020

Tabelle 3.1.3: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2 \cdot 10^4$ ]. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na	0.0196(18)	0.0198(2)	0.0259(19)	0.0000(6)	0.0096(5)	0.0000(6)
Al	0.0077(11)	0.0069(13)	0.0095(11)	-0.0001(9)	0.0043(9)	0.0009(9)
B	0.004(3)	0.005(4)	0.009(3)	0.00000	0.005(3)	0.00000
P	0.0075(6)	0.0062(7)	0.0075(6)	0.0000(6)	0.0040(5)	0.0007(6)
O(1)	0.0065(19)	0.0111(2)	0.0084(19)	0.0041(14)	0.0031(15)	0.0009(15)
O(2)	0.0104(17)	0.0060(2)	0.0138(17)	-0.0017(16)	0.0055(15)	0.0000(16)
O(3)	0.0071(17)	0.0089(2)	0.0112(17)	-0.0004(15)	0.0058(14)	0.0002(15)
O(4)	0.0108(17)	0.0069(2)	0.0139(17)	-0.0028(14)	0.0065(14)	-0.0033(13)
O(5)	0.012(2)	0.014(2)	0.0115(18)	0.0046(16)	0.0049(17)	-0.0017(16)

Tabelle 3.1.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ . In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

B – O <sub>1H1</sub>	146.7(6) 2x	O1 – B – O1	111.6(6)
- O2	147.7(6) 2x	O1 – B – O2	109.4(2) 2x
		O1 – B – O2	110.7(2) 2x
		O2 – B – O2	104.6(2)
P – O2	156.0(2)	O2 – P – O3	109.4(2)
P – O <sub>3term</sub>	151.3(3)	O2 – P – O4	109.4(2)
P – O <sub>4term</sub>	152.1(4)	O2 – P – O5	107.1(2)
P – O <sub>5H2</sub>	154.5(4)	O3 – P – O4	109.6(2)
		O3 – P – O5	110.2(2)
		O4 – P – O5	111.0(2)

Fortsetzung Tabelle 3.1.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ . In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

$\text{Al} - \text{O1}_{\text{H1}}$	192.8(4) 2x	$\text{O1} - \text{Al} - \text{O1}$	180
$\text{Al} - \text{O3}$	192.6(3) 2x	$\text{O1} - \text{Al} - \text{O3}$	89.5(2) 2x
$\text{Al} - \text{O4}$	187.7(4) 2x	$\text{O1} - \text{Al} - \text{O3}$	90.5(2) 2x
		$\text{O1} - \text{Al} - \text{O4}$	88.9(2) 2x
		$\text{O1} - \text{Al} - \text{O4}$	91.1(2) 2x
		$\text{O3} - \text{Al} - \text{O3}$	180
		$\text{O3} - \text{Al} - \text{O4}$	90.6(2) 2x
		$\text{O3} - \text{Al} - \text{O4}$	89.4(2) 2x
		$\text{O4} - \text{Al} - \text{O4}$	180

### 3.1.1.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  enthält isolierte oligomere Teatraeder-Anionen der Summenformel  $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$ . Die Kristallstruktur der Aluminiumverbindung ist isotyp zu  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23]. Bor und Phosphor sind tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Tetraedereinheiten der isolierten dreikernigen Anionen  $[(\text{OH})\text{O}_2\text{PO}_{1/2}-\text{O}_{1/2}\text{B}(\text{OH})_2\text{O}_{1/2}-\text{O}_{1/2}\text{PO}_3]^{4-}$  sind eckenverknüpft. Die Bindungslängen in den  $\text{BO}_4$ -Tetraedern sind mit 146.7 – 147.7 pm vergleichbar mit den entsprechenden Werten in Borax [40] von 143.9 – 150.0 pm und  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [41] von 141.4 – 151.6 pm.

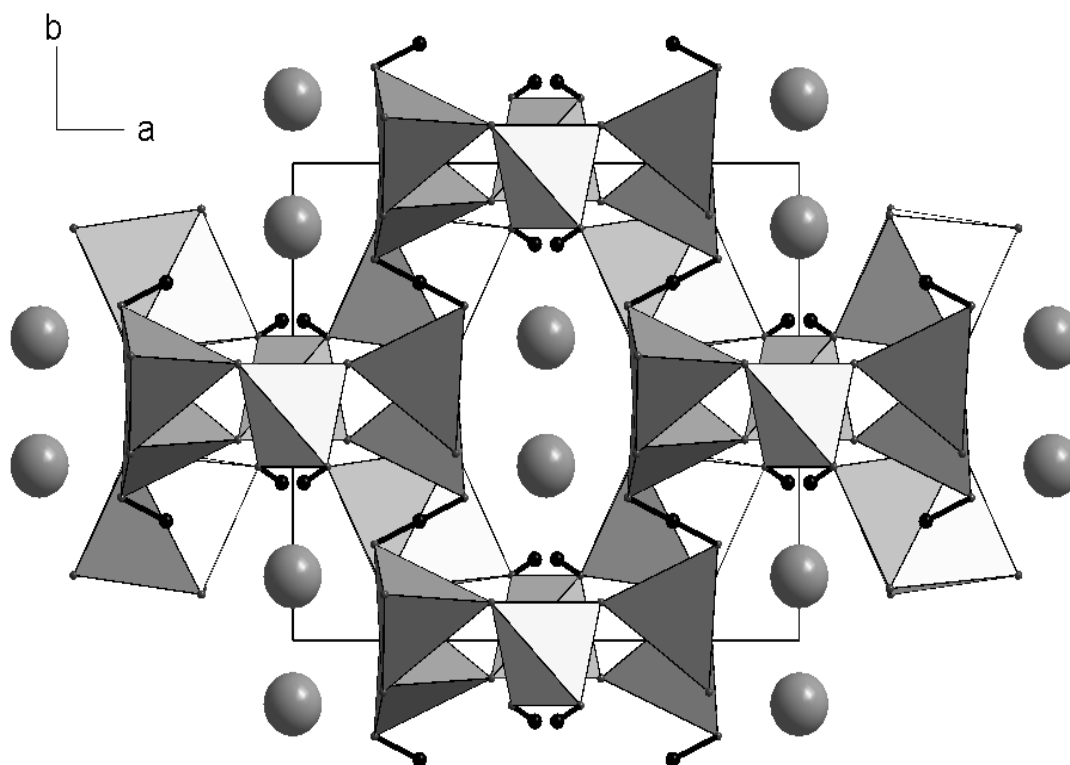


Abbildung 3.1.3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ . Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; hellgrau: Al-Koordinationsoktaeder; dunkelgraue Kugeln:  $\text{Na}^+$ ; kleine schwarze Kugeln: Protonen.

Die Bindungslängen  $\text{P} - \text{O}$  in  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  variieren zwischen 151.3 und 156.0 pm und sind vergleichbar mit den entsprechenden Bindungsabständen in anderen Borophosphaten ( $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$ :  $\text{P} - \text{O}$  149.8 - 155.9 pm [42],  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ :  $\text{P} - \text{O}$  149.0 - 151.2 pm [41]) und Phosphaten (Parahopeit  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{P} - \text{O}$  153.0 - 156.7 pm [43]). Die Bindungslängen  $\text{B} - \text{O}$  mit Werten zwischen 146.7 und 147.7 pm sind ebenfalls mit Abständen aus anderen Borophosphaten vergleichbar ( $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$ :  $\text{B} - \text{O}$  146.0 bis 148.0 pm [42]). Die Bindungswinkel in den Borat-Tetraedern zeigen mit Werten zwischen  $104.6$  und  $111.6^\circ$  lediglich geringe Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel. Das gilt auch für die Bindungswinkel in den Phosphat-Tetraedern mit Werten zwischen  $107.1$  und  $111.0^\circ$ . Der Bindungswinkel  $\text{B} - \text{O} - \text{P}$  am verbrückenden Sauerstoffatom beträgt  $131.6^\circ$  und ist damit ebenfalls konsistent mit Werten aus bereits bekannten Borophosphaten ( $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ ,  $\text{B} - \text{P} - \text{O}$   $133.3^\circ$  [23]).

In den Phosphat-Tetraedern werden jeweils zwei nicht verbrückende Sauerstoffatome durch ein gemeinsames Proton  $O5 - H2 - O5$  abgesättigt (Abbildung 3.1.4). Das Wasserstoffatom befindet sich hierbei zentral zwischen beiden Phosphoratomen. Diese symmetrischen intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen weisen einen Abstand  $O5 - O5$  von 249.8 pm auf. Die nicht verbrückenden Sauerstoffatome in den Borat-Tetraedern werden ebenfalls durch Wasserstoffatome abgesättigt. Zwischen Borat- und Phosphat-Tetraedern existieren weiterhin intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen mit einem Abstand  $O1 - O5$  von 296.0 pm. Durch diese intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen, zwischen den Borat- und Phosphat-Tetraedern werden die oligomeren Anionen zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft.

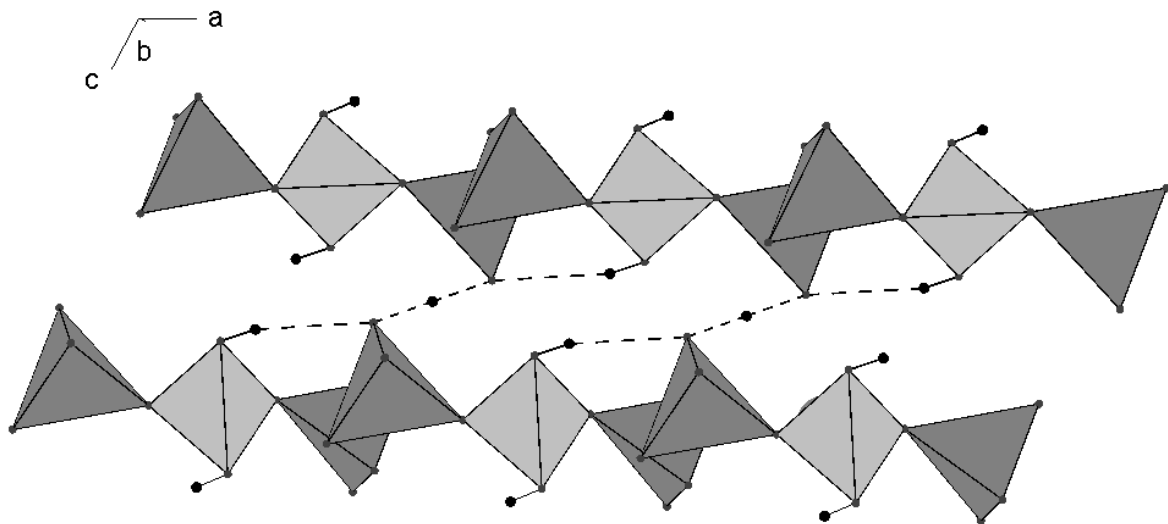


Abbildung 3.1.4:  $NaAl[BP_2O_7(OH)_3]$ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Wasserstoffbrücken verknüpfen die oligomeren Anionen zu einem dreidimensionalen Strukturverband. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; kleine schwarze Kreise: Protonen; gestrichelte Linien: Wasserstoffbrücken.

Aluminium ist in der Kristallstruktur verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. Die Sauerstoffatome sind mit vier Phosphat- und zwei Borat-Tetraedern aus vier benachbarten oligomeren Anionen verknüpft (Abbildung 3.1.5).



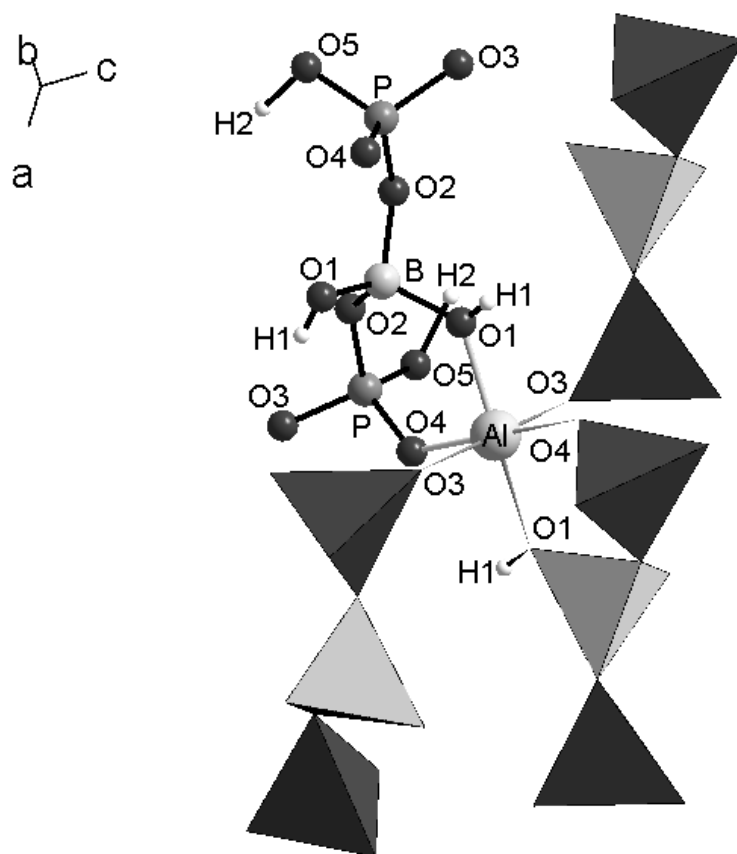


Abbildung 3.1.5:  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ : Oktaedrisch koordinierte  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; schwarze Kugeln: Sauerstoff; kleine weiße Kugeln:  $\text{H}^+$ ; große hellgraue Kugeln:  $\text{Al}^{3+}$ ; hellgraue Kugeln: Bor; dunkelgraue Kugeln: Phosphor.

Die Bindungsabstände  $\text{Al} - \text{O}$  von 187.7 - 192.8 pm sind geringer als im isotypen  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] ( $\text{Fe(III)} - \text{O} = 196.5 - 204.6$  pm). Die  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder sind über gemeinsame Ecken mit den Borat- und Phosphat-Tetraedern der  $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$ -Einheiten verknüpft. Dadurch entsteht ein dreidimensionales Raumnetz mit elliptischen Hohlräumen entlang der kristallographischen c-Achse. In diesem befinden sich die Natriumionen (Abbildung 3.1.3). Diese sind jeweils von acht Sauerstoffatomen in verzerrt kubischer Koordination umgeben (Abbildung 3.1.6). Eine vergleichbare Koordination der Natriumionen liegt auch in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [41] vor.

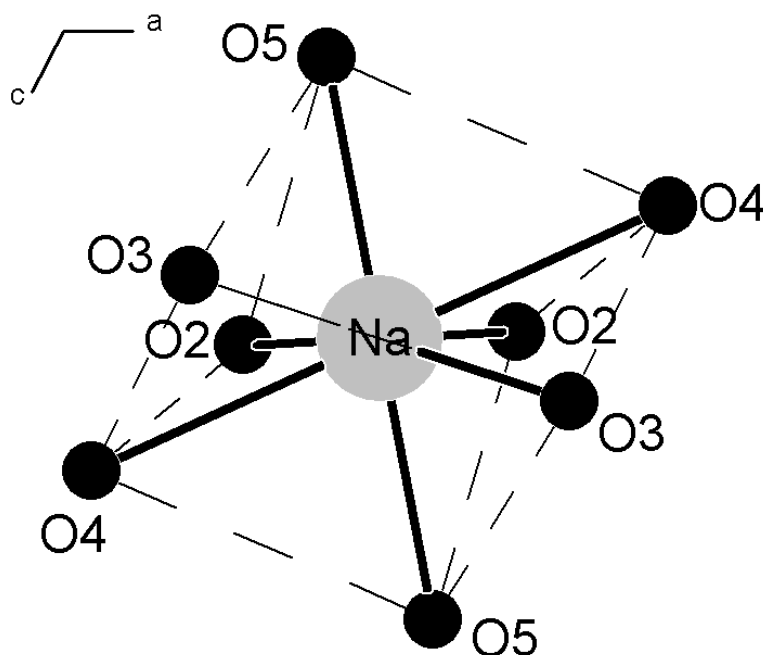


Abbildung 3.1.6: NaAl[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>]: verzerrt würfelförmige Koordination von Na<sup>+</sup> in der Struktur.

#### 3.1.1.4 Thermischer Abbau

Der thermische Abbau von NaAl[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] wurde mit Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Dabei wurden 48.18 mg Substanz eingesetzt. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen jeweils 5 K/min, die Maximaltemperatur 1200 °C. Als Probengefäße wurden Korundtiegel verwendet, zur Korrektur wurde die Aufheizkurve eines Leertiegels gemessen und von der Aufheizkurve der Substanz subtrahiert. Abbildung 3.1.7 zeigt die Meßkurven während des Aufheizvorgangs. In der TG-Kurve ist eine Gewichtsabnahme von insgesamt 13.85% zu erkennen, die in vier Stufen über ein breites Temperaturintervall von etwa 480 °C erfolgt. Die Freisetzung des Konstitutionswassers beginnt bei etwa 50 °C und ist bei etwa 500 °C abgeschlossen. Die Gewichtsabnahme ist auf den Verlust von 1.5 H<sub>2</sub>O aus der Kristallstruktur zurückzuführen. Der berechnete Gewichtsverlust (9.45%) liegt allerdings etwas niedriger als der in der Messung beobachtete (13.85%). Dies ist möglicherweise auf eine Restfeuchtigkeit in der Verbindung zurückzuführen. In der DTA-Kurve ist gleichzeitig zum Gewichtsverlust in der TG-Kurve ein stark ausgeprägter endothermer Effekt bei 414.8 °C (Onset 395.7 °C) zu erkennen. Nach der vollständigen Abgabe des Wassers treten in der DTA-Kurve zwei weitere endotherme Effekte auf. Der erste mit einem flachen unscharfen Maximum bei 572.2 °C (Onset

475.7 °C), der zweite sehr scharf ausgeprägt mit einem Maximum bei 680.8 °C (Onset 669.6 °C). Die beobachteten endothermen Effekte erwiesen sich als irreversibel.

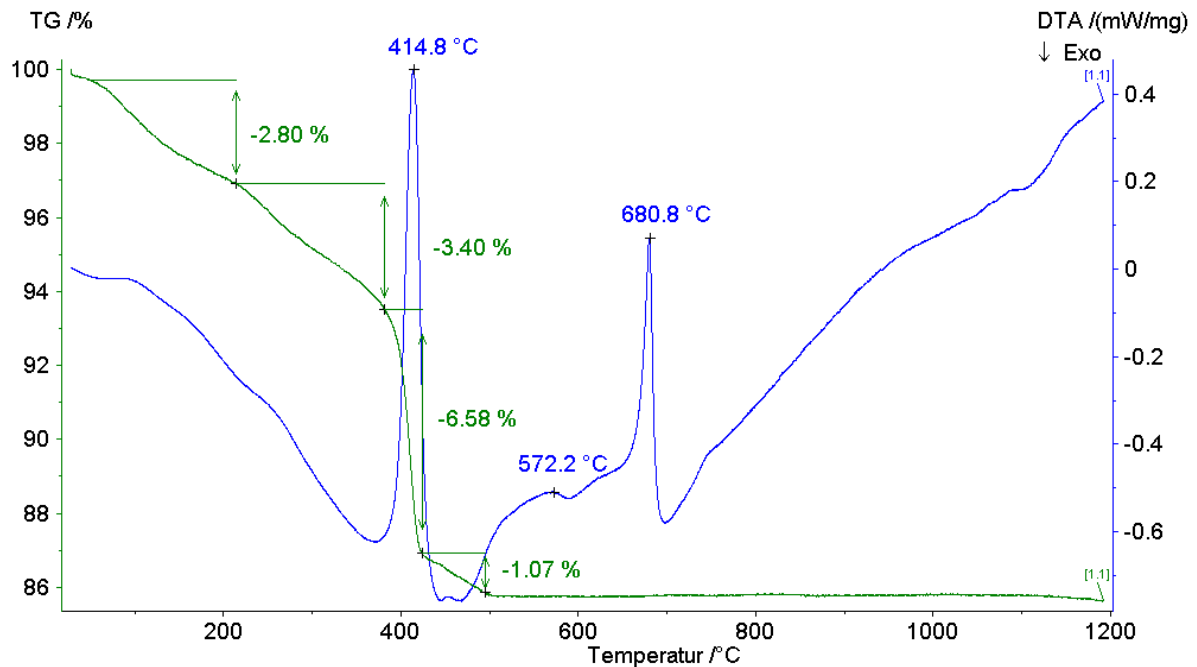


Abbildung 3.1.7: DTA-TG-Diagramm der Verbindung NaAl[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>], Aufheizkurve bis 1200 °C.

Nach Ablauf der DTA-Messung wurde von dem entstandenen dehydratisierten Produkt ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen (Abbildung 3.1.8). Die nach dem Abbau von NaAl[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] gebildeten Phasen konnten als Cristobalit- und Tridymit-Modifikation von AlPO<sub>4</sub> [44], [45] identifiziert werden.

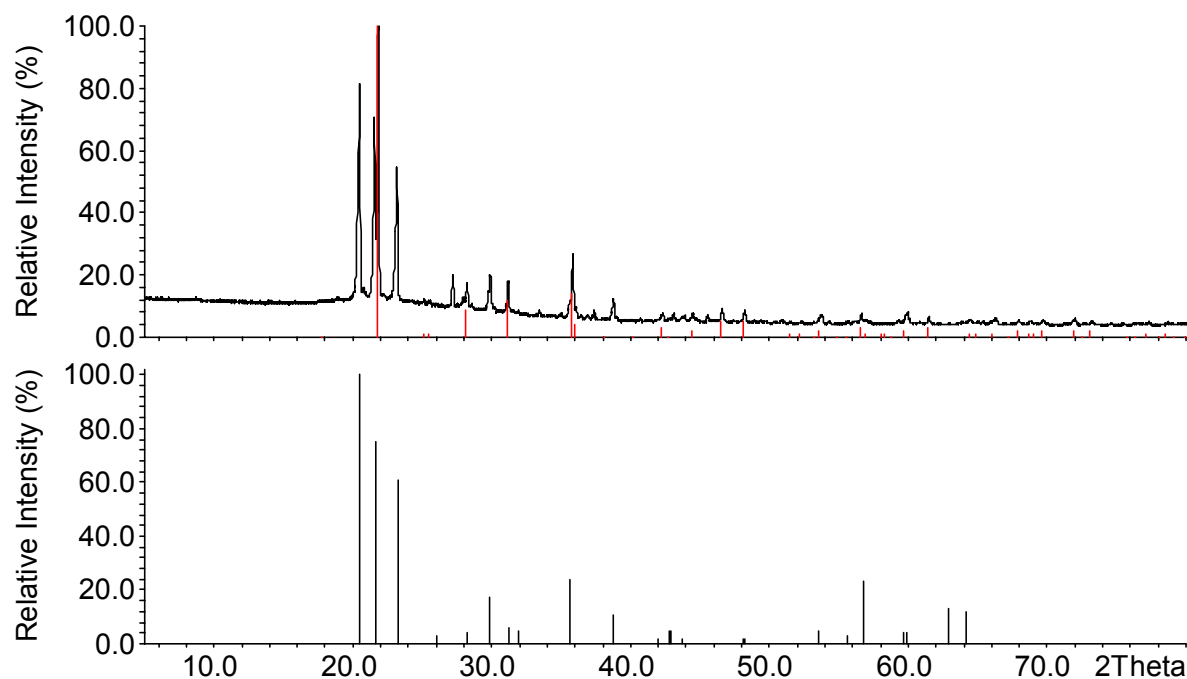


Abbildung 3.1.8: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) des Abbauprodukts von  $\text{NaAl}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  nach DTA-Messung bis 1200 °C verglichen mit den aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagrammen der Cristobalit-Modifikation von  $\text{AlPO}_4$  [44] (oben, rot) und der Tridymit-Modifikation von  $\text{AlPO}_4$  [45] (unten).

### 3.1.2 $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$

#### 3.1.2.1 Darstellung

Die Synthese von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  wurde unter milden hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurden 3.32 g  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , 0.445 g  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  und 2.03 g  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molares Verhältnis 8 : 2 : 13) eingewogen und in 10 ml Wasser gelöst. Nach dem Erhitzen der Mischung bildete sich ein viskoses Gel ( $\text{pH} = 0$ ), das auf ein Volumen von etwa 10 ml eingeengt wurde. Das Gel wurde anschließend in Teflonautoklaven (Füllungsgrad etwa 50%) überführt und eine Woche bei 165 °C im Trockenschrank belassen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Autoklaven dem Trockenschrank entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so hergestellten kristallinen Produkte wurden am Wasserstrahlvakuum von der Mutterlauge getrennt, und mehrfach mit heißem Wasser und halbkonzentrierter Phosphorsäure gewaschen. Anschließend wurde das Produkt bei 60 °C getrocknet.

Unter dem Lichtmikroskop waren stark verwachsene farblose Kristalle mit plattigem Habitus zu erkennen. Eine röntgenographische Charakterisierung zeigte neben  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  auch einen Anteil von  $\text{BPO}_4$  an. In Abbildung 3.1.9 ist das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten (s. Kap. 3.1.5) berechneten Strichdiagrammen von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  und  $\text{BPO}_4$  [42] zu sehen.

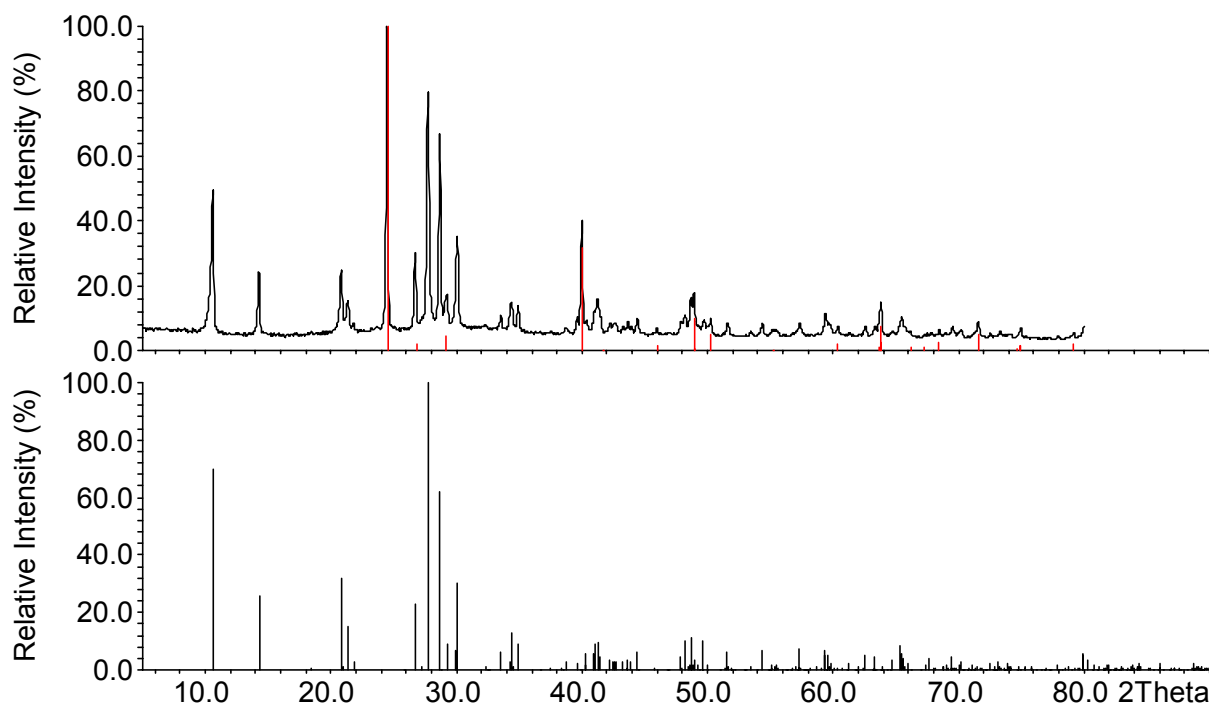


Abbildung 3.1.9: Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ . Die aus Einkristalldaten (s. Kap. 3.1.5) berechneten Strichdiagramme von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  (oben, rot) und tetragonalem  $\text{BPO}_4$  [46] (unten) sind zum Vergleich angegeben.

### 3.1.2.2 Kristallstrukturbestimmung

Die Bestimmung der Kristallstruktur von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  wurde mit der Rietveld-Methode durchgeführt. Hierbei kam zur Verfeinerung das Programm FULLPROF [P5] zum Einsatz. Zur Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  wurde ein Pulverdiffraktogramm (STOE STADI P,  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) im Bereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  mit einer Schrittweite von 0.01 und einer Aufnahmedauer von 10 s / Schritt gemessen. Als Strukturmodell dienten die Daten aus der Einkristallstrukturbestimmung der isotypen Eisenverbindung  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  [47]. Zur Verfeinerung des

Strukturmodells wurden als Startwerte Gitterkonstanten und Atomlagen aus dieser Struktur eingesetzt. Auf diesem Modell basierend wurde zunächst über eine Lorentz-Quadrat-Funktion und entsprechend abgeschätztem Untergrund ein theoretisches Pulverdiffraktogramm der Verbindung berechnet, welches anschließend auf der Grundlage der gemessenen Diffraktogramme optimiert und verfeinert wurde. Die Verfeinerung erfolgte Schrittweise. Im ersten Schritt wurden  $2\theta$ -Nullpunkt, Skalierungsfaktor, Gitterkonstanten, Halbwertsbreiten, Assymetrieparameter und Untergrund sukzessive verfeinert (Profile Matching). Das Profil der Reflexe wurde über eine Finger-Cox-Jephcoat Pseudo-Voigt-Funktion angepaßt. Durch diese Parameter werden Lage und Form der Reflexe bestimmt. Anschließend wurden in einem zweiten Schritt die Atomparameter verfeinert. Diese bestimmen die Integralintensitäten und damit auch die Höhe der Reflexe. Die Optimierung der jeweils freigegebenen Reflexe erfolgte über Least-Squares-Zyklen, bis die optimale Übereinstimmung zwischen gemessenem und theoretisch berechnetem Pulverdiffraktogramm erreicht war. In Tabelle 3.1.5 sind die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung aufgeführt, die Atomkoordinaten sind Tabelle 3.1.6 zu sehen. Das beobachtete und berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  sowie das Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung zeigt Abbildung 3.1.10. Die Verfeinerung bestätigte die grundsätzliche Richtigkeit des Strukturmodells

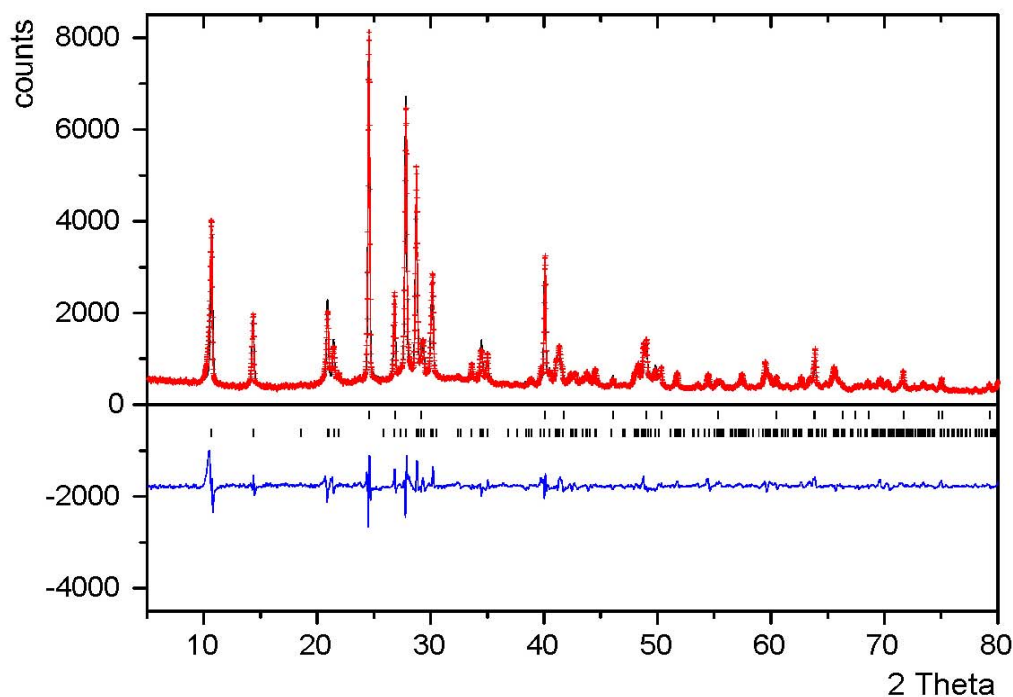


Abbildung 3.1.10: Beobachtetes (schwarz) und berechnetes (rot) Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) sowie Differenzprofil (blau) der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ . Erlaubte Reflexpositionen für  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  (Mitte, unten) und tetragonales  $\text{BPO}_4$  [46] (Mitte, oben) sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

Tabelle 3.1.5: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ . In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/ c
Gitterparameter [pm, °]	$a = 17.5271(24)$ $b = 6.6464(6)$ $c = 6.8935(6)$ $\beta = 109.22(1)$
Volumen der Elementarzelle VEZ [ $10^6$ pm]	758.3118
Meßbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$

Forts. Tabelle 3.1.5: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ .

Meßpunkte	3750
Parameteranzahl	54
$R_p$	7.05
$R_{wp}$	9.74
$R_{exp}$	4.07
$R_{Bragg}$	4.62
$R_F$	6.57
GoF	2.39

Tabelle 3.1.6: Atomkoordinaten der Verbindung  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ . In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Atom	Lage	x	y	z
Al	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
B	8f	0.0806(14)	0.2536(46)	0.1104(36)
P	8f	0.1545(7)	0.6322(13)	0.2921(19)
O(1)	8f	0.0967(9)	0.4771(20)	0.1737(22)
O(2)	8f	0.2272(8)	0.5239(18)	0.4509(21)
O(3)	8f	0.1630(11)	0.1555(20)	0.28596(28)
O(4)	8f	0.0988(11)	0.7501(26)	0.4122(28)
O(5)	8f	0.1698(9)	0.7953(25)	0.1241(27)
O(6)	8f	0.0224(11)	0.8240(26)	0.61464(24)

Tabelle 3.1.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] in der Kristallstruktur von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ .

B – O1	157.7(5)	P – O1	159.4(3)	Al – O2	184.7(3) 2x
- O3 <sub>H2</sub>	151.7(5)	P – O2	152.3(3)	Al – O3 <sub>H2</sub>	196.9(3) 2x
- O4	157.2(5)	P – O4	157.8(3)	Al – O5	193.2(3) 2x
- O6 <sub>H1</sub>	151.3(5)	P – O5 <sub>term</sub>	149.9(4)		



### 3.1.2.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  enthält eindimensional unendliche Tetraederketten  ${}^1[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]^{3-}$ , die aus alternierenden Borat- und Phosphat-Tetraedern gebildet und über gemeinsame Ecken verknüpft werden. Die Anionen verlaufen entlang der kristallographischen c-Achse in einer stark gefalteten “Vierer-Einfach-Kette” der Tetraedereinheiten  $\text{BO}_{2/2}(\text{OH})(\text{OH}_{0.5})\text{-PO}_{2/2}\text{O}(\text{OH})\text{-BO}_{2/2}(\text{OH})(\text{OH}_{0.5})\text{-PO}_{2/2}\text{O}(\text{OH})$ . Nicht verbrückende Sauerstoff-Atome der Borat-Tetraeder sind durch Protonen abgesättigt.

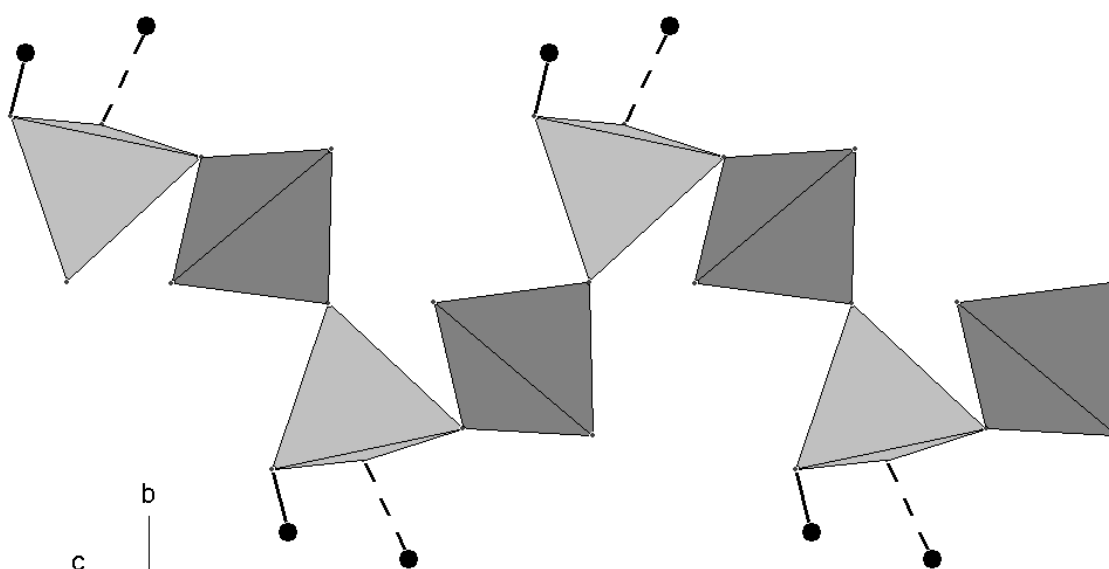


Abbildung 3.1.11:  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ : Ausschnitt aus der unverzweigten Vierer-Einfach-Tetraederkette. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ -Ionen.

Die Bindungslängen B – O sind mit 151.3 – 157.7 pm etwas größer als entsprechende Werte in  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  [47] von 145.2 – 150.9 pm. Die Bindungswinkel in den Borat-Tetraedern variieren zwischen 104.4 – 113.4°, ähnliche Werte werden in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [41] beobachtet. Die Bindungslängen P – O entsprechen mit 149.9 – 159.4 pm denen in  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  [47] (151.2 – 155.3 pm) und  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [41] (149.1 – 159.2 pm). Die Tetraederwinkel O – P – O betragen 105.6 – 114.2°, die Bindungswinkel B – O – P sind mit 136.7 – 140.9° konsistent mit Werten in anderen Borophosphaten ( $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [50] 122.2 – 143.5°).

Die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in der Kristallstruktur sind verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff bzw. OH-Gruppen aus vier Phosphat- und zwei Borat-Tetraedern zweier benachbarter Kettenanionen umgeben (Abbildung 3.1.12). Die Verzerrung der Oktaeder wird vornehmlich durch die Unterschiede in den Bindungslängen (Al – O 184.7 pm bzw. Al – OH 196.9 pm) hervorgerufen. Grundsätzlich stimmen die Bindungslängen Al – O bzw. Al – OH mit bekannten Werten in verzerrten  $\text{Al}^{3+}$ -Koordinationsoktaedern überein [48], [49].

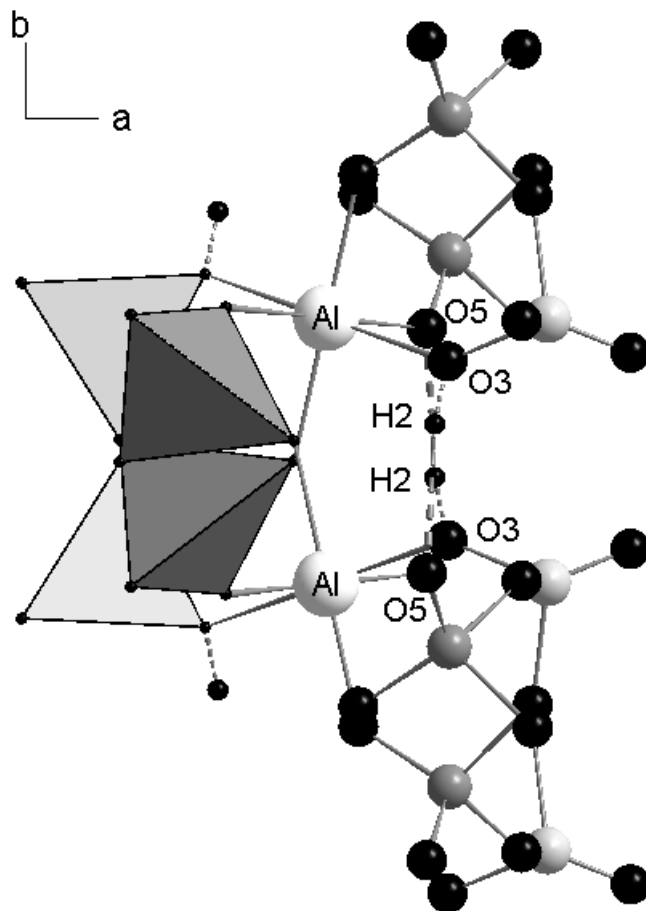


Abbildung 3.1.12:  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ : Oktaedrische Koordination von Aluminium und Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken in der Verbindung. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; große weiße Kugeln:  $\text{Al}^{3+}$ ; hellgraue Kugeln: Bor; dunkelgraue Kugeln: Phosphor; schwarze Kugeln: Sauerstoff; kleine schwarze Kugeln: Protonen.

Durch die gemeinsamen  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaeder werden die polymeren Tetraederanionen zu gewellten Schichtverbänden verknüpft. Innerhalb dieser Schichten sind inter-

molekulare Wasserstoff-Brückenbindungen  $O3 - H2 \cdots O5$  ( $O3 - O5 = 280.9 \text{ pm}$ ) (Abbildung 3.1.12). und  $O6 \cdots H1 \cdots O6$  ( $O6 - O6 = 272.4 \text{ pm}$ ) (Abbildung 3.1.13) zwischen parallel verlaufenden benachbarten Polyanionen wirksam. Mit Hilfe dieser Wasserstoffbrücken werden die Tetraederketten zu einem dreidimensionalen anionischen Gerüst verbunden.

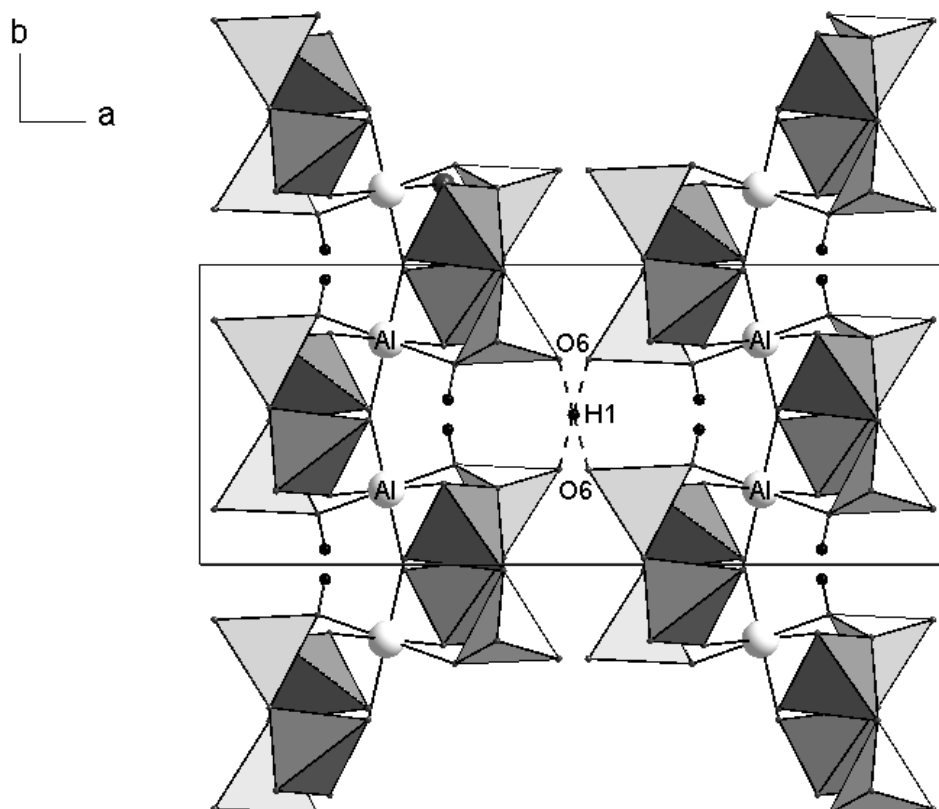


Abbildung 3.1.13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $Al[B_2P_2O_7(OH)_5]$ . Projektion entlang der c-Achse. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; weiße Kugeln:  $Al^{3+}$ ; schwarze Kugeln: Protonen; gestrichelte Linien: symmetrische H-Brücken.

#### 3.1.2.4 Thermischer Abbau

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von  $Al[B_2P_2O_7(OH)_5]$  wurde die Verbindung mit Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Zur Analyse wurden 35.07 mg der Substanz eingesetzt. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen jeweils 5 K/min, die maximale Temperatur 1000 °C. Als Probengefäße dienten offene Korundtiegel. In Abbildung 3.1.14 sind die DTA- und TG-Kurven wäh-

rend des Aufheizvorgangs gezeigt. Der Gewichtsverlust in der TG-Kurve erfolgt über ein breites Temperaturintervall zwischen 20 und 542 °C. Er entspricht mit 13.16% der Entfernung von 2.5 Mol Wasser pro Formeleinheit (Konstitutionswasser aus insgesamt 5 OH-Gruppen; berechneter Gewichtsverlust 14.63%). In der DTA-Aufheizkurve treten ein schwach ausgeprägter endothermer Effekt bei 293.9 °C (Onset 275.3 °C) und ein stark ausgeprägter endothermer Effekt bei 384.8 °C (Onset 360.9 °C) auf. Diese deuten, zusammen mit der Steigung der TG-Kurve, die sich innerhalb des Temperaturintervalls zwischen 275 und 350 °C ändert, auf einen komplexen Mechanismus des thermischen Abbaus von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  hin.

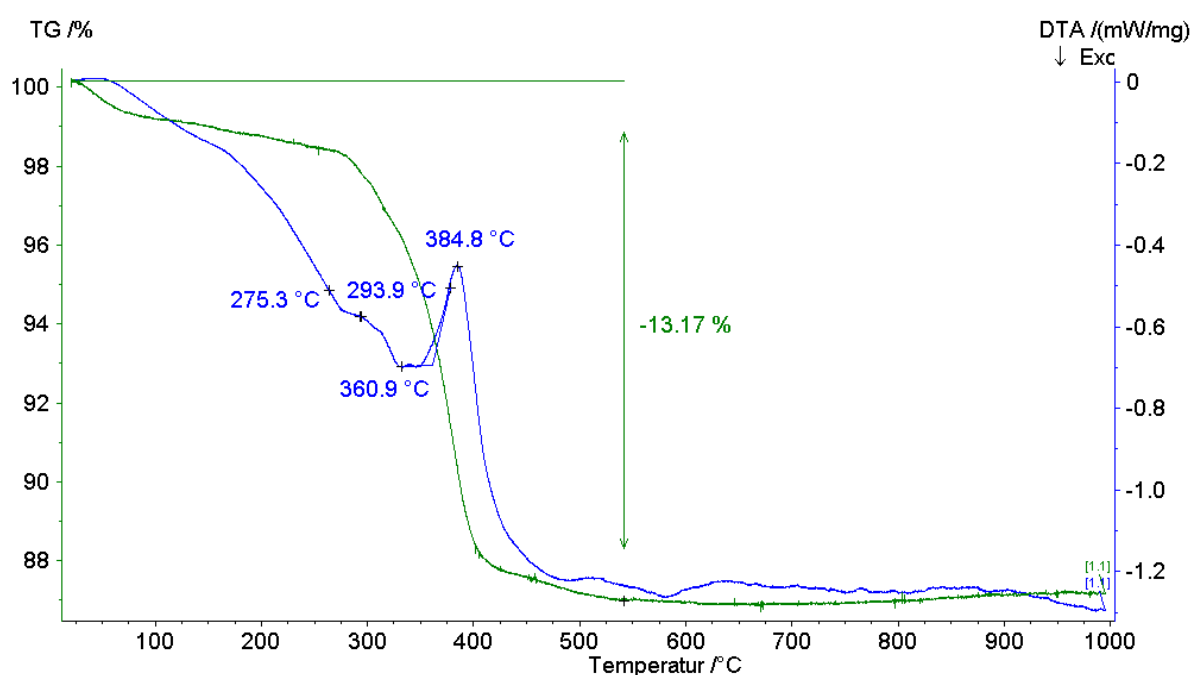


Abbildung 3.1.14: DTA-TG-Messung der Verbindung  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ ; Aufheizkurve bis 1000 °C.

Nach Ablauf der DTA-Messung wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Abbauprodukts aufgenommen (Abbildung 3.1.15). Das Pulverdiffraktogramm zeigte, daß die Verbindung  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  sich nach Abgabe von 2.5 Molekülen Wasser unter Bildung von  $\text{BPO}_4$  [46] und einer weiteren, röntgenographisch nicht zuzuordnenden Phase zersetzt.

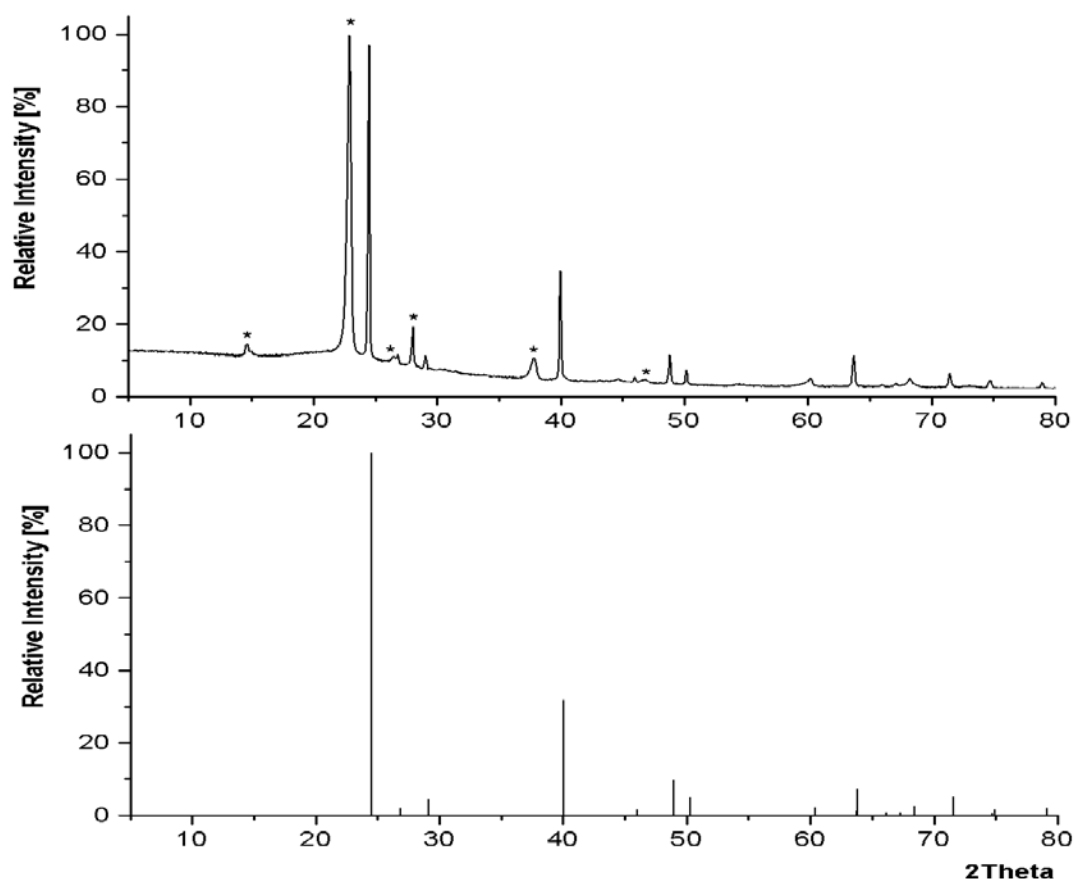


Abbildung 3.1.15: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) des nach DTA-Messung bis 1000 °C erhaltenen Abbauprodukts von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ . Nicht zuzuordnende Reflexe sind mit \* gekennzeichnet. Zum Vergleich ist das aus Einkristalldaten berechnete Strichdiagramm von  $\text{BPO}_4$  [46] (unten) gezeigt.

### 3.1.3 $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$

#### 3.1.3.1 Darstellung

$\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde unter milden hydrothermalen Bedingungen synthetisiert. Zur Synthese wurden jeweils 2.12 g  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , 1.66 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 2.36 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molares Verhältnis 1 : 3 : 4) eingewogen, zusammen mit 10 ml Wasser erhitzt und auf ein Volumen von etwa 10 ml eingengt. Dadurch entstand eine klare, leicht viskose Lösung mit einem pH-Wert von 1.0. Diese wurde anschließend in einen Teflonautoklaven gefüllt (Füllungsgrad 70%) und über einen Zeitraum von sechs Tage im Trockenofen auf 165 °C erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt, die erhaltenen Kristalle wurden durch Filtration am Was-

serstrahlvakuum von der Mutterlauge getrennt und mit heißem Wasser sowie halbkonzentrierter  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gewaschen. Anschließend wurde das Produkt bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kristallisierte in farblosen, stark verwachsenen, plattig elongierten hexagonalen Prismen (Abbildung 3.1.17). Das Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ist in Abbildung 3.1.16 zu sehen.

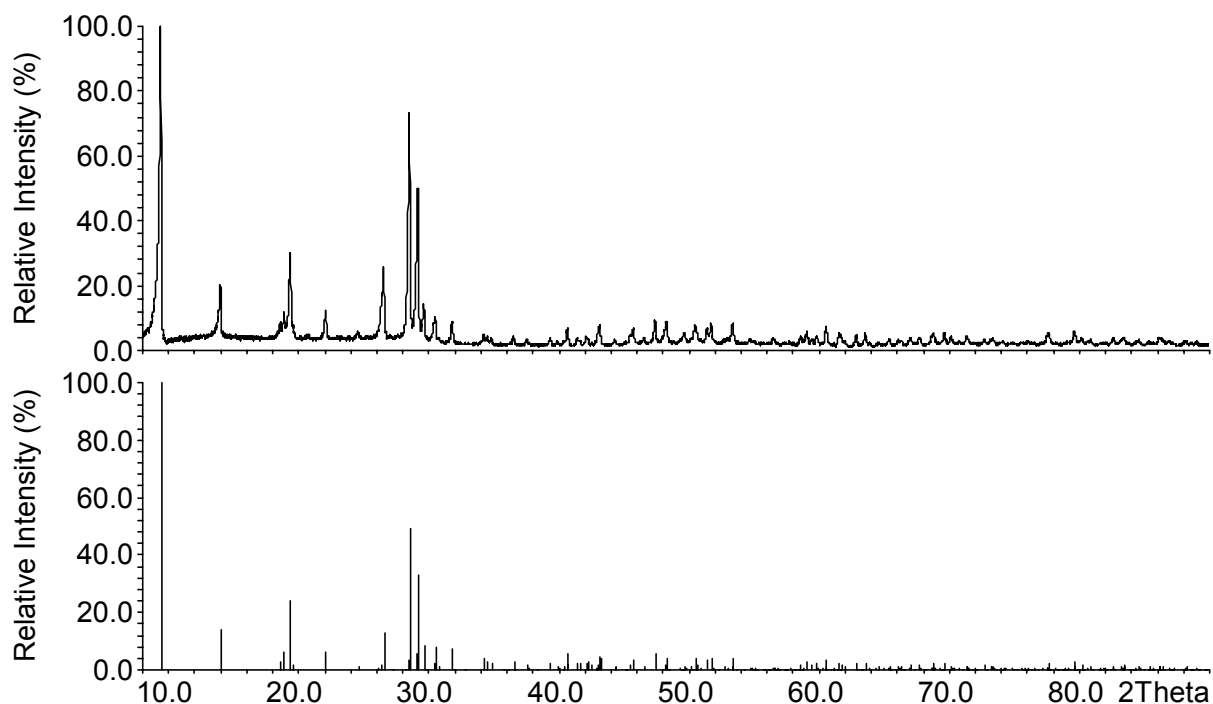


Abbildung 3.1.16: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten (s. Kap. 3.1.3.2) berechneten Strichdiagramm.

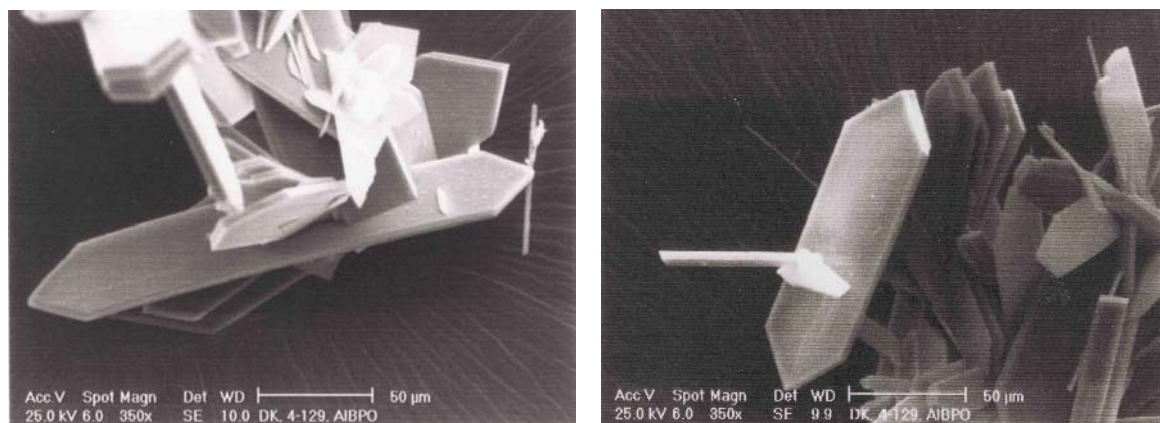


Abbildung 3.1.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Darstellung durch Hydrothermalsynthese bei 165 °C. Zu erkennen ist der plattig elongierte hexagonal prismatische Habitus der Kristalle.

### 3.1.3.2 Kristallstrukturbestimmung

Unter dem Lichtmikroskop wurden zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle der Verbindung  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ausgewählt. Die Kristalle wurden mit Hilfe von Zweikomponentenkleber auf Glaskapillaren befestigt. Zur Kristallstrukturbestimmung wurde ein Imaging-Plate-Diffraktometer (Stoe IPDS,  $\text{AgK}_\alpha$ -Strahlung) verwendet. Ein symmetrieunabhängiges Segment der Ewaldkugel im Bereich zwischen  $6.5^\circ \leq 2\theta \leq 58.1^\circ$  wurde vermessen. Nähere Angaben zur Datensammlung sowie die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.1.8 aufgeführt. Durch direkte Methoden [P2] gelang die Lösung der Kristallstruktur von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  in der Raumgruppe  $C 2/c$ . Daraus ließen sich zunächst die Lagen der Aluminium-, Phosphor- und einiger Sauerstoffatome ableiten. Differenz-Fourier-Synthesen [P3] führten zu den Lagen der restlichen Sauerstoffatome und des Boratoms. Nach den Verfeinerungen der Atomkoordinaten über mehrere Least-Squares-Zyklen bis zur Konvergenz konnten aus den Differenz-Fourier-Synthesen in Übereinstimmung mit geometrischen Kriterien die Positionen der Wasserstoffatome abgeleitet werden. Die Atomparameter sowie die äquivalenten Auslenkungsparameter der Kristallstruktur zeigt Tabelle 3.1.9. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.1.10 aufgeführt.

Tabelle 3.1.8: Kristallographische Daten von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  sowie Angaben zur Datensammlung.

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/ c
Gitterkonstanten [pm]	a = 1899.4(4) b = 670.4(1) c = 691.0(1) $\beta$ = 99.03(3)
Volumen der EZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	V = 869.0
Zahl der Formeleinheiten Z	8
Röntgenogr. Dichte $\rho$ (berechnet) [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.489
Diffraktometer	Stoe IPDS, $\text{AgK}_\alpha$ -Strahlung
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{AgK}_\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.69
2 $\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	6.5 - 58.1
Miller-Index-Bereich	$-25 \leq h \leq 24$ . $-8 \leq k \leq 8$ . $-8 \leq l \leq 8$ .
Zahl der gemessenen Reflexe	4742
Zahl der unabhängigen Reflexe	1056
Korrekturen	Lorentz, Polarisation
Strukturlösung	SHELXS-97
Strukturverfeinerung	SHELXL-97
Zahl der freien Parameter	98
Goodness-of-fit on $F^2$	0.7780
R-Werte für Reflexe mit $I \geq 4\sigma$	R1 = 0.0547; wR2 = 0.1297
R-Werte für alle Daten	R1 = 0.0697; wR2 = 0.1418
Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	0.85 / -0.54



Tabelle 3.1.9: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  [ $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$ ] für  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Atom	Lage	x	y	z	$U_{eq}$
Al1	4d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0086(4)
B1	8f	0.3849(2)	0.2349(7)	1.2904(6)	0.0098(8)
P1	8f	0.3344(1)	0.1277(2)	0.9116(1)	0.0098(3)
O1	8f	0.4544(1)	0.3308(5)	1.3600(4)	0.0146(6)
O2	8f	0.3766(2)	0.2542(4)	1.0768(4)	0.0112(6)
O3	8f	0.3118(2)	0.2702(4)	0.7448(4)	0.0113(6)
O4	8f	0.3899(2)	-0.0226(5)	0.8517(4)	0.0137(6)
O5	4e	$\frac{1}{2}$	0.7806(8)	1.25000	0.0272(11)
O6	8f	0.1722(2)	0.1671(5)	0.6293(4)	0.0117(6)
O7	8f	0.2745(2)	0.0145(4)	0.9800(4)	0.0117(6)
H1	4e	$\frac{1}{2}$	0.320(2)	1.25000	0.10(4)
H2	8f	0.1764(5)	0.059(13)	0.668(11)	0.04(2)
H3	8f	0.536(3)	0.870(10)	1.225(9)	0.04(2)
H4	8f	0.170(5)	0.118(16)	0.610(13)	0.11(3)

Tabelle 3.1.10: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$ ] für  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P1	0.0109(5))	0.0100(5)	0.0086(5)	-0.0002(4)	0.0018(3)	-0.0010(4)
Al1	0.0108(8)	0.0083(8)	0.0067(7)	0.0005(6)	0.0020(6)	0.0003(6)
O1	0.0136(13)	0.0183(15)	0.0120(13)	0.0001(12)	0.0027(10)	-0.0031(12)
O2	0.0136(13)	0.0119(14)	0.0075(12)	0.0003(10)	0.0003(10)	-0.0029(11)
O3	0.0140(13)	0.0136(14)	0.0059(12)	-0.0012(11)	-0.0002(10)	-0.0019(12)
O4	0.0126(13)	0.0110(14)	0.0184(14)	-0.0005(11)	0.0051(11)	-0.0012(11)
O5	0.021(2)	0.028(3)	0.034(3)	0.000	0.009(2)	0.001
O6	0.0118(13)	0.0113(15)	0.0137(14)	0.0020(11)	0.0071(10)	-0.0004(12)
O7	0.0156(14)	0.0081(14)	0.0122(13)	0.0010(10)	0.0051(11)	-0.0009(11)
B1	0.0109(19)	0.010(2)	0.0083(19)	0.0004(15)	0.0012(15)	0.0010(16)

Tabelle 3.1.11: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Bindungswinkel [°] in der Kristallstruktur von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

B – O1 <sub>H1</sub>	147.8(5)	O1 – B – O2	103.8(3)
– O2	146.5(5)	O1 – B – O4	108.1(3)
– O4	148.4(5)	O1 – B – O6	111.2(3)
– O6 <sub>H2</sub>	145.0(5)	O2 – B – O4	111.4(3)
		O2 – B – O6	112.1(3)
		O4 – B – O6	110.0(3)
P – O2	154.2(3)	O2 – P – O3	105.7(2)
P – O3	150.7(3)	O2 – P – O4	105.0(2)
P – O4	155.9(3)	O2 – P – O7	112.0(2)
P – O7	150.5(3)	O3 – P – O4	109.3(2)
		O3 – P – O7	114.9(2)
		O4 – P – O7	109.4(2)
Al – O3	190.6(3) 2x	O3 – Al – O3	180
Al – O6 <sub>H2</sub>	192.6(3) 2x	O3 – Al – O6	91.1(1) 2x
Al – O7	184.4(3) 2x	O3 – Al – O6	88.9(1) 2x
		O3 – Al – O7	89.6(1) 2x
		O3 – Al – O7	90.4(1) 2x
		O6 – Al – O6	180
		O6 – Al – O7	88.8(1) 2x
		O3 – Al – O4	91.2(1) 2x
		O7 – Al – O7	180

### 3.1.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  liegen eindimensional unendliche Anionen  $[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]^{3-}$  vor. Diese werden aus alternierenden Borat- und Phosphat-Tetraedern durch Eckenverknüpfung gebildet. Die nicht verknüpften Sauerstoffatome der Borat-Tetraeder und auch das Sauerstoffatom O3 an den Phosphat-Tetraedern werden durch Protonen abgesättigt. Die eindimensional unendlichen Anionen bilden eine stark gefaltete „Vierer-Einfach-Kette“ die in Richtung der kristallographischen c-Achse verläuft.

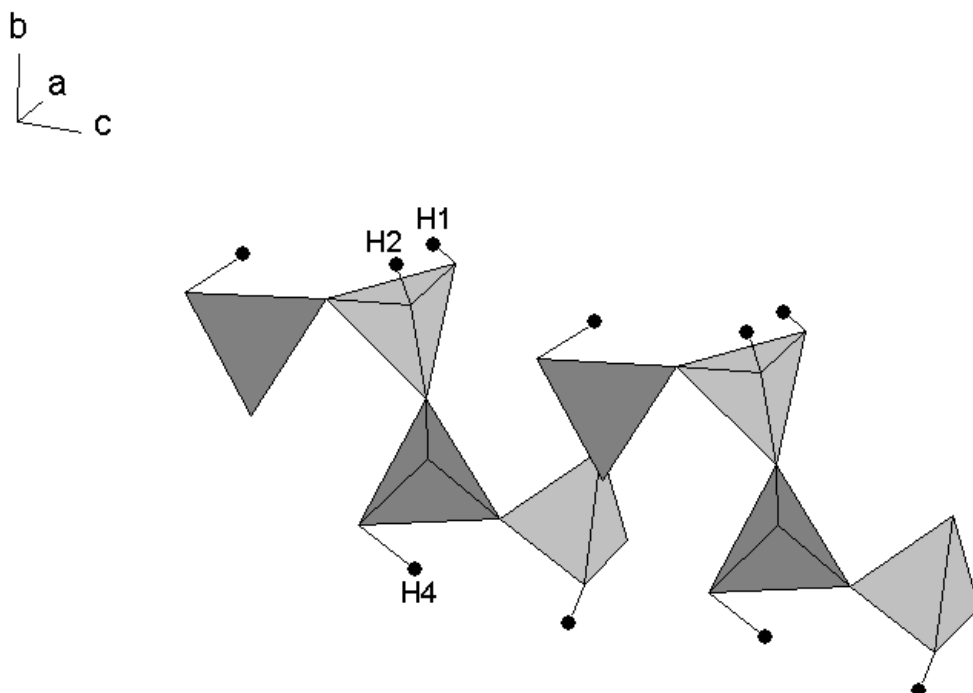


Abbildung 3.1.18:  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ : Ausschnitt aus der unverzweigten Vierer-Einfach-Kette. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder, schwarze Kreise: Protonen.

Die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen werden verzerrt oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen und zwei Hydroxidgruppen aus vier Phosphat- und zwei Borat-Tetraedern koordiniert ( $\text{Al} - \text{O} = 184.4 - 192.6 \text{ pm}$ ). Die Verzerrung kommt dabei hauptsächlich über die Unterschiede in den Bindungslängen zustande (Abbildung 3.1.19).

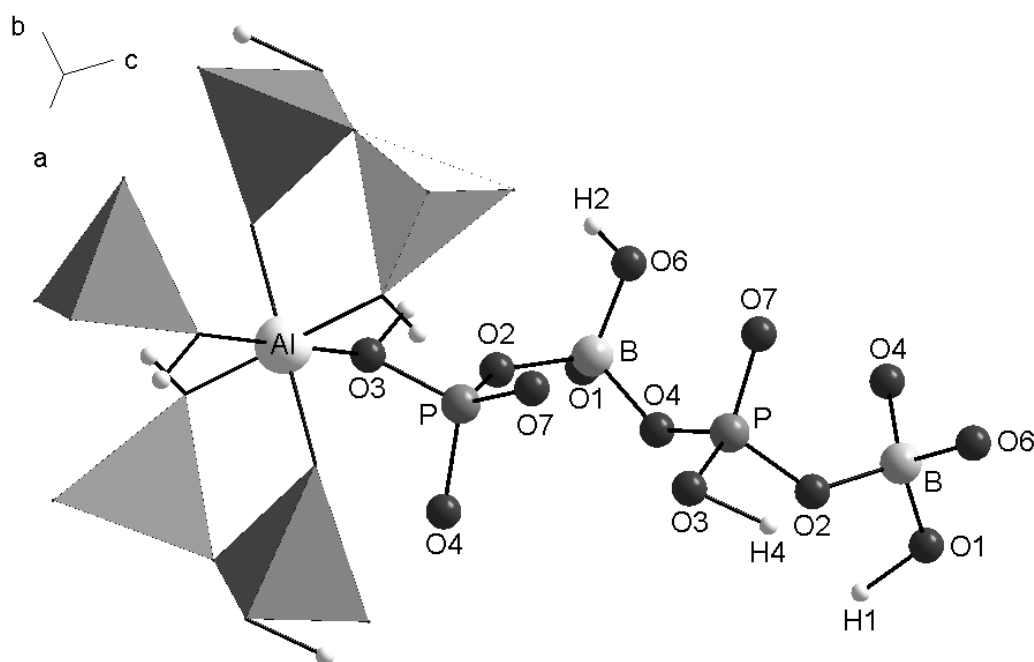


Abbildung 3.1.19:  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ : Oktaedrisch von Sauerstoff koordinierte  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in der Struktur. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; große weiße Kugeln:  $\text{Al}^{3+}$ ; schwarze Kugeln: Sauerstoff; hellgraue Kugeln: Bor; dunkelgraue Kugeln: Phosphor; kleine weiße Kugeln: Protonen.

Die Al – O – Bindungslängen von 184.4 – 190.6 pm bzw. Al - OH von 192.6 pm sind mit entsprechenden Werten aus anderen Aluminiumphosphaten und Borophosphaten vergleichbar. ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  [48]: Al – O = 188.7;  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$  [49]: Al - O = 187.8 pm;  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [51] Al – O = 197.7 – 192.8 pm). Die Verknüpfung der oktaedrischen  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ -Einheiten mit den anionischen Tetraedereinheiten über gemeinsame O – bzw. OH – Funktionen führt zu gewellten Schichtverbänden. Zwischen diesen Schichten wirken zusätzlich symmetrische Wasserstoffbrücken  $\text{O1} \cdots \text{H1} \cdots \text{O1}$  ( $\text{O1} - \text{O1} = 247.7$  pm). Diese verknüpfen die Polyederschichten zu einem dreidimensionalen Strukturverband (s. Abbildung 3.1.20). Die resultierenden elliptischen Hohlräume entlang der kristallographischen c-Achse sind mit Wassermolekülen gefüllt.

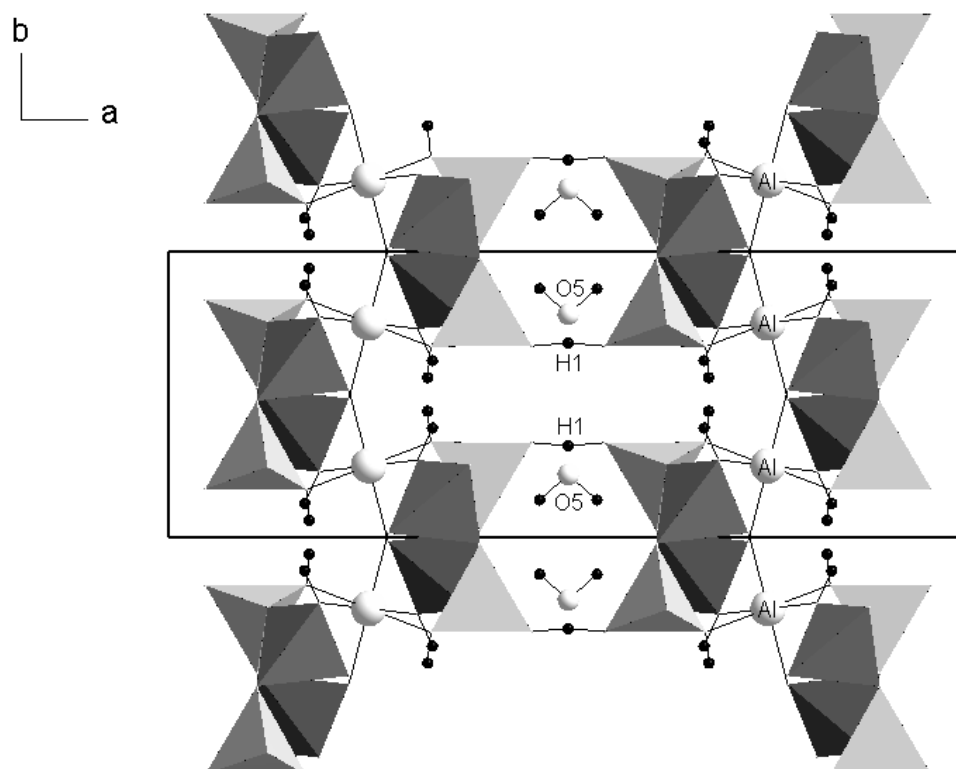


Abbildung 3.1.20:  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Blick entlang  $[001]$ . Dreidimensionale Verknüpfung der gewellten Schichten über Symmetrische Wasserstoffbrücken. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; große weiße Kugeln:  $\text{Al}^{3+}$ ; kleine weiße Kugeln:  $\text{O}^{2-}$ ; kleine schwarze Kugeln: Protonen.

### 3.1.3.4 Thermischer Abbau

Das thermische Verhalten von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  wurde mit Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Hierbei wurden 38.3 mg  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt. Als Probengefäße dienten offene Korundtiegel, zur Korrektur wurde die DTA-Messung eines Leertiegels verwendet. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen je 5 K/min, die Maximaltemperatur 1000 °C. Abbildung 3.1.21 zeigt die DTA- und TG-Kurven während des Aufheizvorgangs. Beim Aufheizen der Probe sind drei irreversible endotherme Effekte zu beobachten, die mit einer Gewichtsabnahme von 5.04, 8.00 und 6.25 % verbunden sind. Die erste Stufe bei 271.5 °C (Maximum, Onset 263.5 °C) kann der Freisetzung von einem Mol Koordinationswasser pro Formeleinheit (berechnet 5.5 %), der zweite und dritte Effekt bei 312.2 und 368.4 °C (Maxima, Onset 282.4 und 312.2 °C) der Abspaltung von 1.5 Mol und 1

Mol H<sub>2</sub>O (Konstitutionswasser aus insgesamt 5 OH-Gruppen, berechnet: 8.3 und 5.5 %) zugeordnet werden. Alle endothermen Effekte zusammen entsprechen der Entfernung von 3.5 Molekülen Wasser pro Formeleinheit. Der Gewichtsverlust von 19.29 % stimmt gut mit dem theoretisch zu erwartenden Wert von 19.37 % überein.

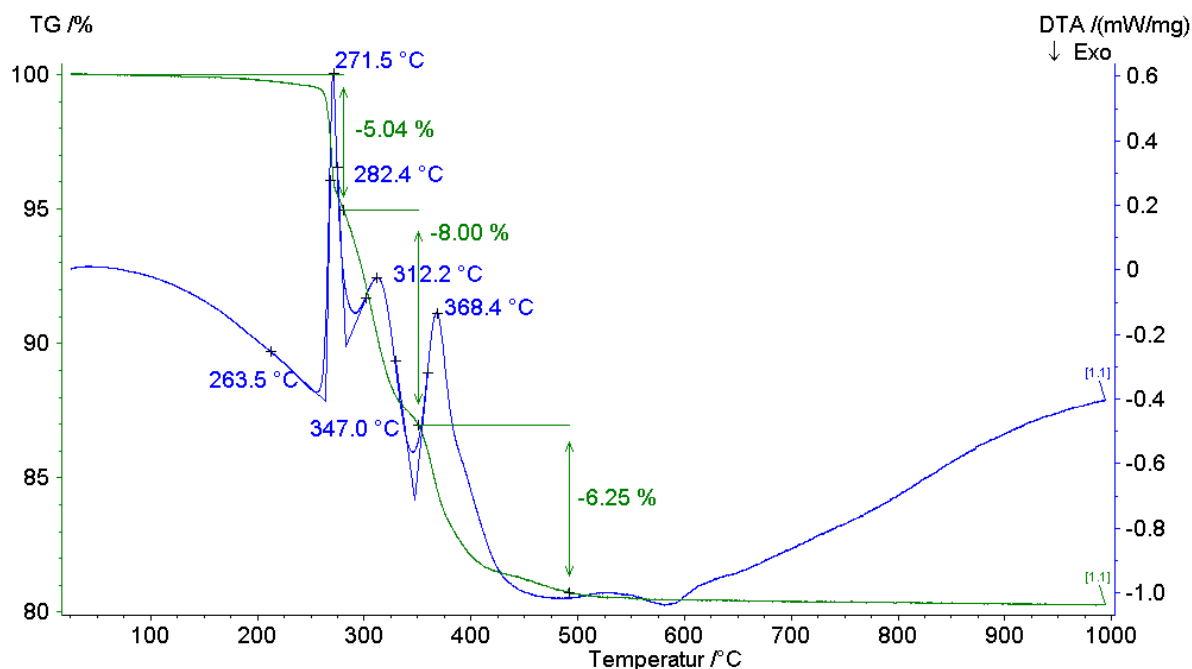


Abbildung 3.1.21: DTA-TG-Diagramm von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; Aufheizkurve bis 1000 °C.

Nach Abschluß der DTA-TG-Messung wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm des entstandenen Abbauprodukts gemessen. Die gebildeten Verbindungen konnten als  $\text{BPO}_4$  [46] und tetragonales  $\text{AlPO}_4$  [52] identifiziert werden. Im Diffraktogramm sind weiterhin Reflexe einer röntgenographisch nicht zuzuordnenden Phase enthalten. Im Pulverdiffraktogramm des abgekühlten Reaktionsprodukts einer bei 400 °C abgebrochenen DTA/TG-Messung konnten ebenfalls  $\text{BPO}_4$  [46] und tetragonales  $\text{AlPO}_4$  [52] identifiziert werden. Zusätzlich enthielt das Röntgenpulverdiffraktogramm noch Reflexe von hexagonalem und orthorhombischem  $\text{AlPO}_4$  [53], [54].

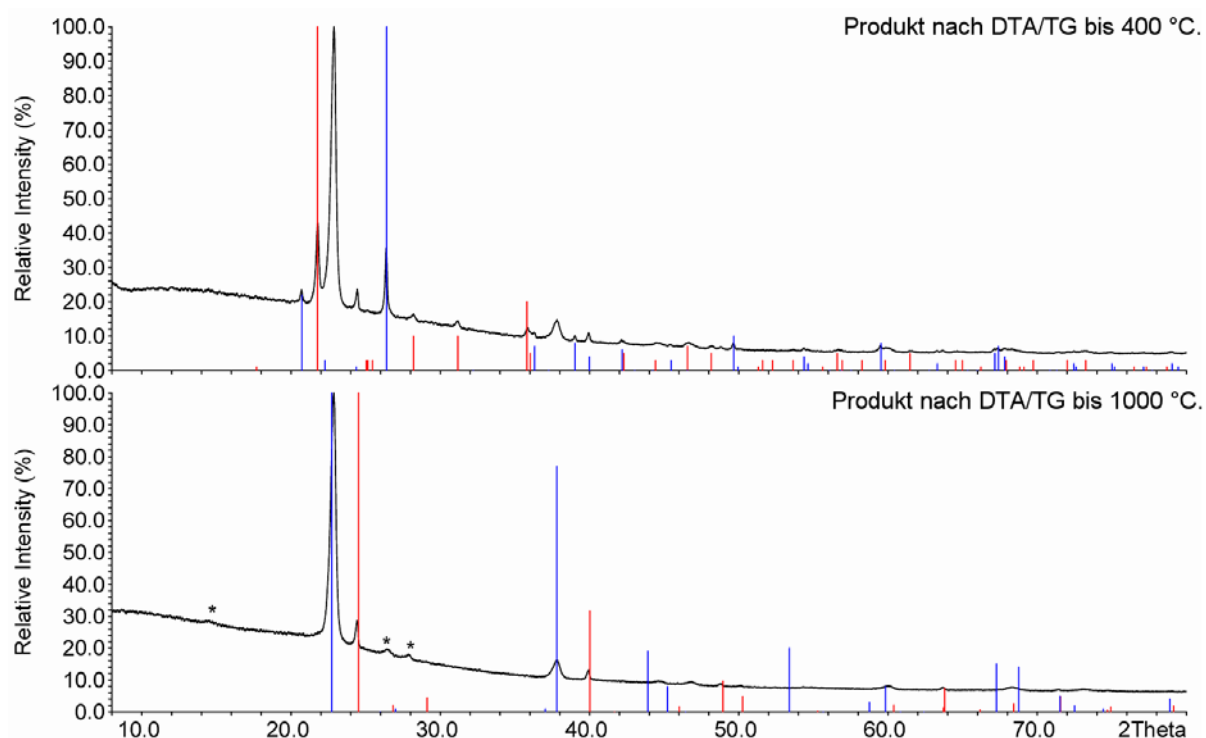


Abbildung 3.1.22: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung) der nach dem Aufheizen von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf 400 und 1000 °C erhaltenen Reaktionsprodukte. Nicht zuzuordnende Reflexe sind mit \* gekennzeichnet. Unterlegt sind die aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramme von  $\text{BPO}_4$  [46] (unten, rot), tetragonalem  $\text{AlPO}_4$  [51] (unten, blau), hexagonalem  $\text{AlPO}_4$  [52] (oben, blau) und orthorhombischem  $\text{AlPO}_4$  [53] (oben, rot).

### 3.1.4 $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$

#### 3.1.4.1 Darstellung

Zur Hydrothermalsynthese von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  wurde eine Mischung von 2.56 g  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , 2.46 g  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 4.36 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und 4.68 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  im molaren Verhältnis 1 : 1 : 3 : 6 eingewogen. Die Edukte wurden in etwa 10 ml entmineralisiertem Wasser gelöst und die Mischung wurde unter Erhitzen auf ein Volumen von etwa 10 ml eingeeengt. Es bildete sich eine klare, hochviskose Lösung mit einem pH-Wert von 0.5. Diese wurde zur Reaktion in einen Teflonautoklaven überführt, über einen Zeitraum von sechs Tagen bei 165 °C im Trockenschrank belassen und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Aufarbeitung und Trocknung des gebildeten kristallinen Produkts waren unter dem Stereomikroskop farblose Kristalle mit monoklin prismatischem Habitus zu erkennen (Abbildung 3.1.23). In Abbildung

3.1.24 ist das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm sowie das aus Einkristalldaten (s. Kapitel 3.1.4.2) berechnete Strichdiagramm von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  zu sehen. Die analytische Charakterisierung erfolgte durch Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES). Nach den Untersuchungen ergab sich ein molares Verhältnis von K : Al : B : P von 1 : 1 : 1 : 2.

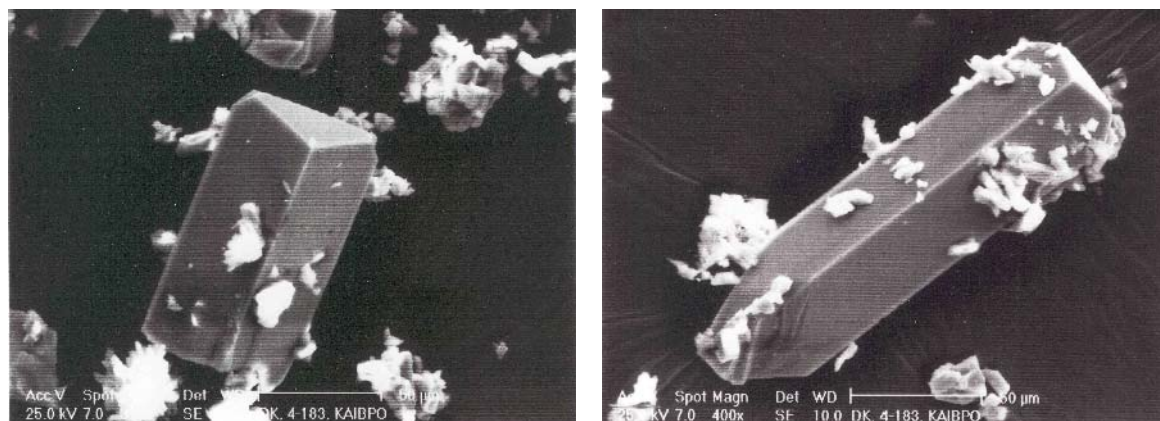


Abbildung 3.1.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Kristallen (monoklin prismatisch) von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ .

### 3.1.4.2 Kristallstrukturbestimmung

Die Strukturverfeinerung von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  wurde nach der Rietveld-Methode durchgeführt. Hierbei wurde das Programm FULLPROF [P5] verwendet. Zur Rietveld-Verfeinerung von Verbindung  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  wurde ein Pulverdiffraktogramm im Bereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0.01^\circ$  und einer Aufnahmedauer von 10 s/Schritt gemessen. Als Strukturmodell dienten die Daten aus der Einkristallstrukturbestimmung der isotypen Cäsium-Eisenverbindung  $\text{CsFe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  [56]. Als Startwerte zur Verfeinerung des Strukturmodells wurden Gitterkonstanten und Atomlagen aus der isotypen Phase eingesetzt. Über eine Lorentz-Quadrat-Funktion und entsprechend abgeschätzten Untergrund wurde ein theoretisches Pulverdiffraktogramm der Verbindung berechnet, welches anschließend auf der Grundlage des gemessenen Diffraktogramms optimiert und verfeinert wurde. Das Profil der Reflexe wurde über eine Finger-Cox-Jephcoat pseudo-Voigt-Funktion angepaßt. Über Least-Squares-Zyklen erfolgte die Optimierung der jeweils freigegebenen Parameter bis eine optimale Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Pulverdiffraktogramm erreicht war. In Tabelle 3.1.12 sind die Ergebnisse der Rietveld-



Verfeinerung aufgeführt, die Atomkoordinaten zeigt Tabelle 3.1.13. In Abbildung 3.1.24 sind das beobachtete und berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  sowie das Differenzprofil der Rietveld-Verfeinerung zu sehen. Die Verfeinerung bestätigte die grundsätzliche Richtigkeit des Strukturmodells

Tabelle 3.1.12: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ . In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1 / c$
Gitterparameter [pm, °]	$a = 9.2592(3)$
	$b = 8.1932(3)$
	$c = 9.3257(3)$
	$\beta = 102.882(2)$
Volumen der Elementarzelle VEZ [ $10^6$ pm <sup>3</sup> ]	689.6669
Meßbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
Meßpunkte	3750
Parameteranzahl	72
$R_p$	6.70
$R_{wp}$	8.86
$R_{exp}$	2.10
$R_{Bragg}$	7.26
$R_F$	4.79
GoF	3.20

---

Tabelle 3.1.13: Atomkoordinaten der Verbindung  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ . In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

Atom	Lage	x	y	z
K	4e	0.1916(4)	0.5940(5)	0.5650(4)
Al	4e	0.1963(6)	0.1517(7)	0.4362(7)
B	4e	0.3419(12)	0.5432(12)	0.1948(12)
P(1)	4e	0.0703(6)	0.4385(7)	0.2081(5)
P(2)	4e	0.4170(6)	0.2459(7)	0.2219(6)
O(1)	4e	0.0880(11)	0.0086(12)	0.3086(10)
O(2)	4e	0.0709(10)	0.3467(11)	0.0709(10)
O(3)	4e	0.1013(10)	0.3468(10)	0.3513(12)
O(4)	4e	0.1823(11)	0.5901(15)	0.2367(11)
O(5)	4e	0.3530(16)	0.5352(22)	0.0484(20)
O(6)	4e	0.3453(9)	0.1439(12)	0.3147(10)
O(7)	4e	0.3534(9)	0.2186(11)	0.0547(10)
O(8)	4e	0.4170(12)	0.4089(15)	0.2871(11)
O(9)	4e	0.5911(11)	0.2122(12)	0.2492 (10)

Tabelle 3.1.14: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel [pm, °] von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ . In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

B – O4	141.4(5)	O4 – B – O5	106.5(4)
– O5 <sub>H</sub>	144.9(6)	O4 – B – O8	114.3(4)
– O8	141.4(5)	O4 – B – O9	104.7(4)
– O9	140.5(5)	O5 – B – O8	110.8(5)
		O5 – B – O9	111.6(5)
		O8 – B – O9	109.1(4)

Forts. Tabelle 3.1.14: Ausgewählte Bindungslängen und – winkel [pm, °] von  
 $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ . In Klammern Standardabweichungen in Einheiten  
der letzten Stelle.

P1 – O1	149.0(3)	O1 – P1 – O2	113.3(3)
P1 – O2	145.0(3)	O1 – P1 – O3	106.4(3)
P1 – O3	145.5(3)	O1 – P1 – O4	110.5(3)
P1 – O4	152.3(3)	O2 – P1 – O3	112.8(3)
		O2 – P1 – O4	107.4(3)
		O3 – P1 – O4	106.2(3)
P2 – O6	146.0(3)	O6 – P2 – O7	112.5(3)
P2 – O7	144.7(3)	O6 – P2 – O8	110.3(3)
P2 – O8	148.5(3)	O6 – P2 – O9	110.0(3)
P2 – O9	153.8(3)	O7 – P2 – O8	111.4(3)
		O7 – P2 – O9	108.4(3)
		O8 – P2 – O9	104.0(3)
Al – O1	188.2(3)	O1 – Al – O2	92.0(2)
Al – O2	193.6(3)	O1 – Al – O3	92.9(2)
Al – O3	185.1(3)	O1 – Al – O5	89.3(3)
Al – O5 <sub>H</sub>	206.9(3)	O1 – Al – O6	90.4(2)
Al – O6	192.9(3)	O1 – Al – O7	171.1(2)
Al – O7	194.9(3)	O2 – Al – O3	87.3(2)
		O2 – Al – O5	90.1(3)
		O2 – Al – O6	173.5(2)
		O2 – Al – O7	89.7(2)
		O3 – Al – O5	177.1(3)
		O3 – Al – O6	98.0(2)
		O3 – Al – O7	95.3(2)
		O5 – Al – O6	83.9(3)
		O5 – Al – O7	82.0(3)
		O6 – Al – O7	87.1(2)

---

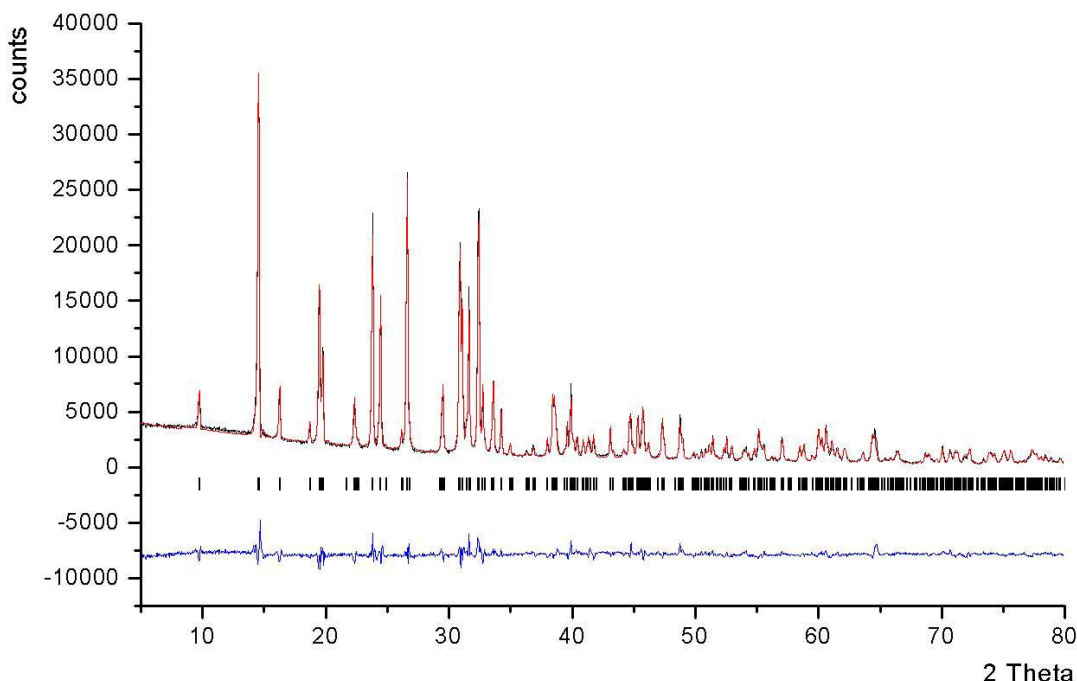


Abbildung 3.1.24: Beobachtetes (schwarz) und berechnetes (rot) Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung) sowie Differenzprofil (blau) der Rietveldverfeinerung von KAl[BP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)]. Erlaubte Reflexpositionen aus KAl[BP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)] (Mitte) sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet.

### 3.1.4.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von KAl[BP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)] enthält  ${}^1_{\infty}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]^{4-}$ -Kettenanionen. Die zentrale Kette besteht aus alternierenden Hydrogenborat- und Phosphat-Tetraedern, die über gemeinsame Ecken verknüpft sind. Zusätzlich ist an die Borat-Tetraeder jeweils eine terminale Phosphat-Einheit gebunden. Die einfach offen-verzweigten 'Vierer-Einfach-Ketten' der Verbindung verlaufen entlang [010]. Die Borat-Tetraeder sind über drei Sauerstoffatome mit Phosphat-Einheiten verbrückt, die verbleibende Sauerstoff-Position wird durch ein Proton abgesättigt. Phosphat-Tetraeder innerhalb der zentralen Tetraederketten sind über zwei Sauerstoffatome mit Borat-Tetraedern verbrückt. So ergibt sich für die Anionen-Teilstruktur die folgende Verknüpfung  ${}^1_{\infty}[\text{PO}_{2/2}\text{O}_2 - \text{BO}_{3/2}\text{OH} - \text{PO}_{1/2}\text{O}_3]$ .

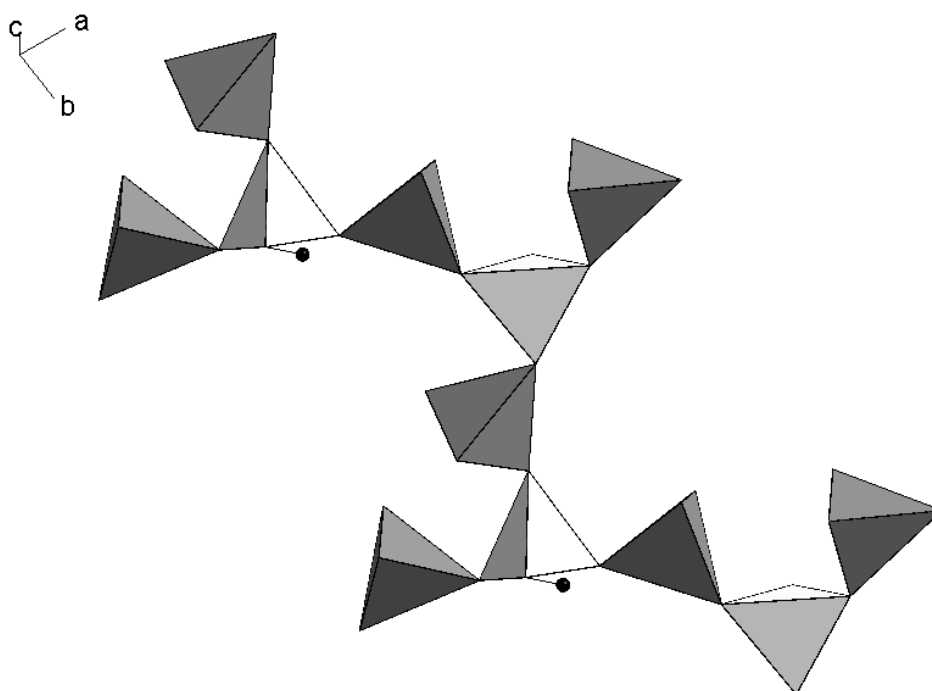


Abbildung 3.1.25:  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ : Einfach offen-verzweigte Vierer-Einfach-Tetraederkette in der Kristallstruktur. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; schwarze Kugeln: Protonen.

Die Bindungslängen B – O liegen im Bereich von 140.5 und 144.9 pm, die Bindungslängen P – O zwischen 144.7 bis 153.8 pm. Sie sind mit entsprechenden Werten aus anderen Borophosphaten vergleichbar ( $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$  [55]: B – O 145.5 – 148.0 pm, P – O 152.7 pm;  $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$  [9]: B – O 145.2 – 147.1 pm, P – O 150.0 – 155.6 pm). In der isotypen Verbindung  $\text{CsFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  [56] bewegen sich die interatomaren Abstände B – O bzw. P – O im Bereich von 146.6 – 148.0 bzw. 151.7 – 157.2 pm.

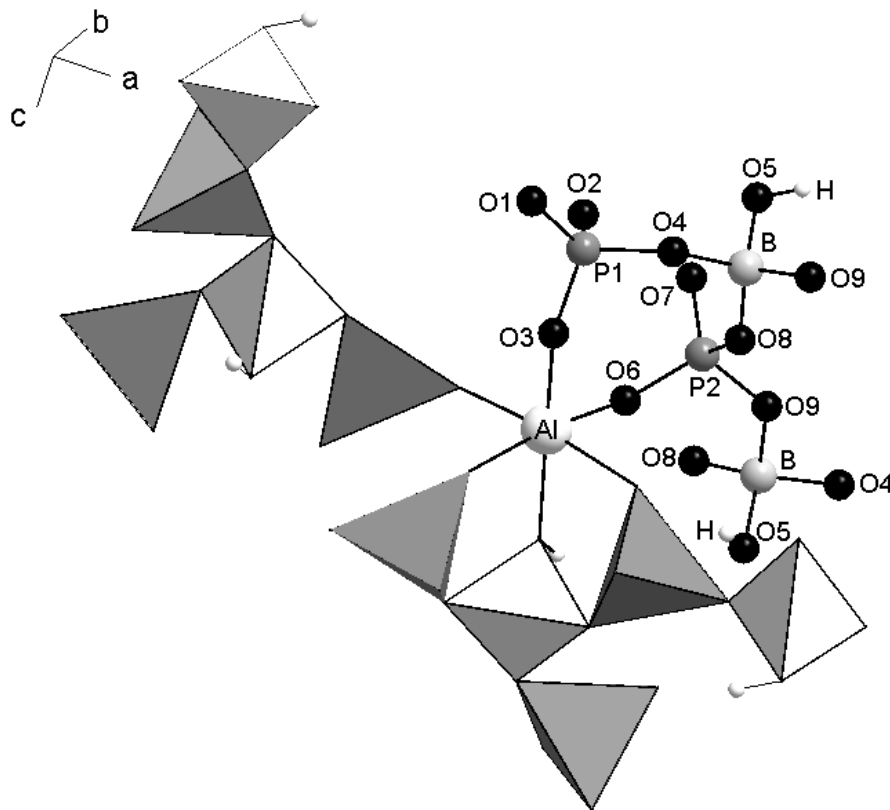


Abbildung 3.1.26:  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ : Oktaedrische Koordination von Aluminium in der Kristallstruktur. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; große weiße Kugeln:  $\text{Al}^{3+}$ ; hellgraue Kugeln: Bor; dunkelgraue Kugeln: Phosphor; schwarze Kugeln: Sauerstoff; kleine weiße Kugeln: Protonen.

Für die Aluminiumionen liegt eine verzerrt oktaedrische Koordination vor, die aus fünf Sauerstoffatomen und einer OH-Gruppe dreier benachbarter Kettenanionen gebildet wird (Abbildung 3.1.26). Die Bindungslängen  $\text{Al} - \text{O}$  bewegen sich im Bereich von 185.1 - 194.4 pm. Ähnliche Bindungslängen liegen auch in anderen Aluminiumborophosphaten vor, die in dieser Arbeit beschrieben werden. In der Kristallstruktur von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  befinden sich entlang der kristallographischen a-Achse elliptische Hohlräume, in denen die Kaliumionen positioniert sind (Abbildung 3.1.27). Diese sind von neun Sauerstoffatomen und einer OH-Gruppe in interatomaren Abständen zwischen 296.6 und 318.2 pm koordiniert (Abbildung 3.1.28).

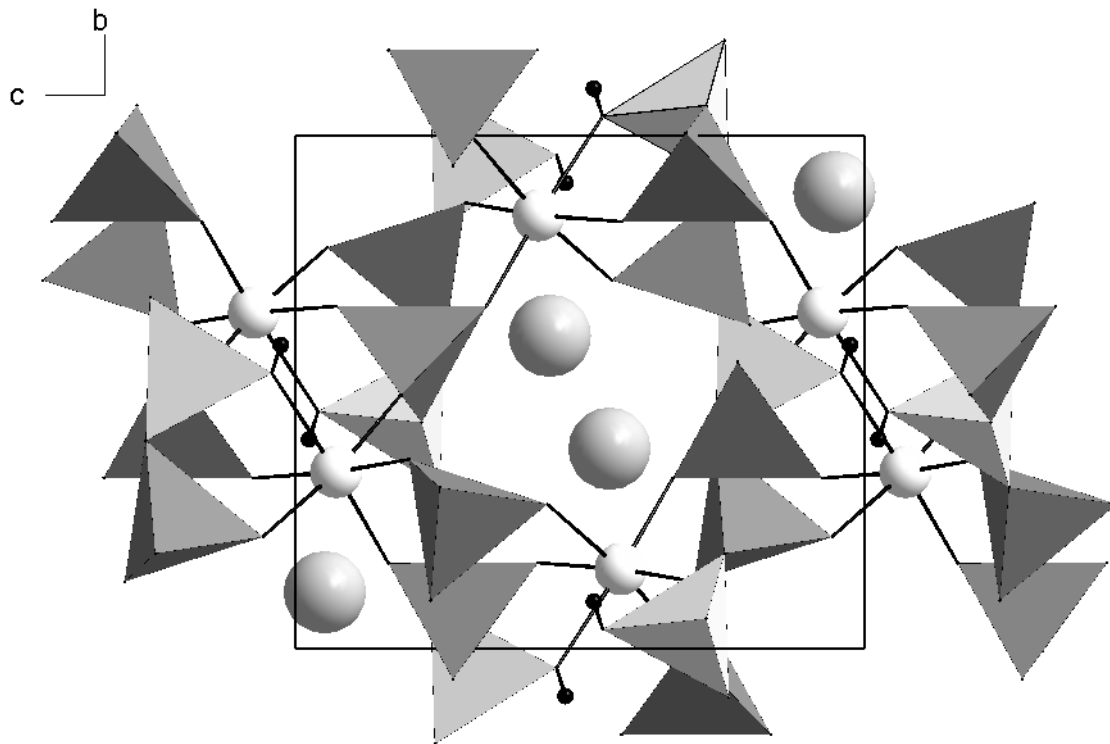


Abbildung 3.1.27: Dreidimensionale Verknüpfung der Vierer-Einfach-Tetraederketten in der Kristallstruktur von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ . Projektion entlang der kristallographischen a-Achse. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; große weiße Kreise:  $\text{Al}^{3+}$ ; große hellgraue Kreise: K; kleine weiße Kreise:  $\text{H}^+$ .

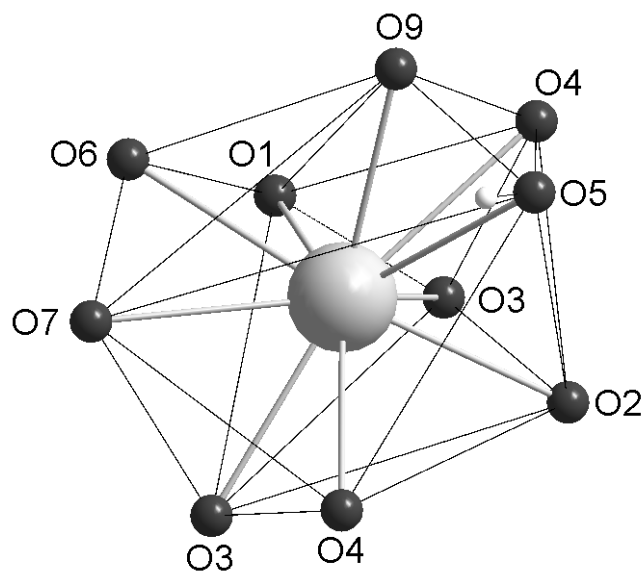


Abbildung 3.1.28:  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ : Koordinationspolyeder um  $\text{K}^+$  in der Kristallstruktur.

### 3.1.4.4 Thermischer Abbau

Mit Hilfe von Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) wurde der thermische Abbau der Verbindung  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  untersucht. Als Probengefäße wurden offene Korund-Tiegel eingesetzt. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen jeweils 5 K/min, die Maximaltemperatur lag bei 1000 °C. Die während des Aufheizvorgangs aufgenommene Meßkurve ist in Abbildung 3.1.29 dargestellt. Die Meßkurve zeigt während des Aufheizvorgangs zwei irreversible endotherme Effekte bei 591.8 und 891.0 °C (Maxima; Onset 571.8, 787.7 °C) an. Verbunden mit dem ersten endothermen Effekt ist eine Massenänderung um insgesamt 4.87%, die der Abspaltung von einem halben Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Formeleinheit entspricht (berechneter Wert 3.17%). Der sich anschließende exotherme Effekt deutet auf die Bildung einer intermediären Phase hin, die sich bei der Temperatur des zweiten endothermen Effekts (Maximum 891.0 °C) unter Schmelzen zersetzt.

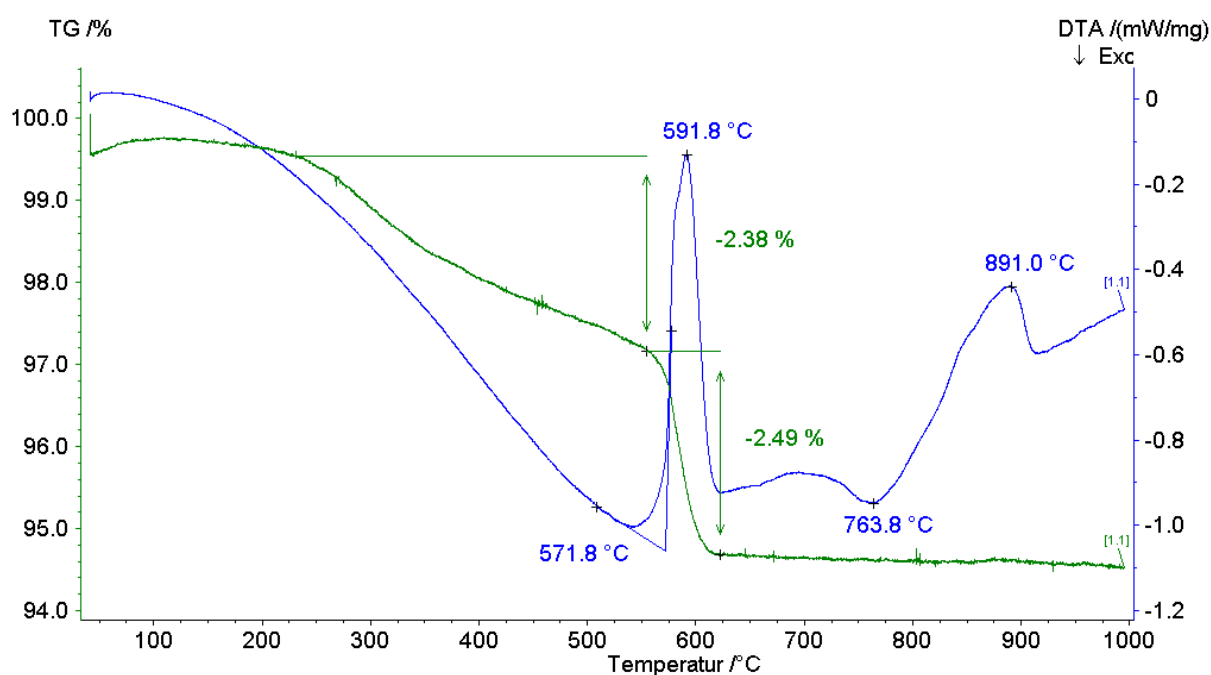


Abbildung 3.1.29: DTA-TG-Messung von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ ; Aufheizkurve bis 1000 °C.

Nach dem Ende der DTA/TG-Messung wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Abbauprodukts aufgenommen. Das Pulverdiffraktogramm zeigte Reflexe von hexagonalem und orthorhombischen Aluminiumphosphat [52], [53] sowie von  $\text{BPO}_4$  [46]. Weiterhin waren im Pulverdiffraktogramm Reflexe einer röntgenographisch nicht zuzuordnenden Phase enthalten.



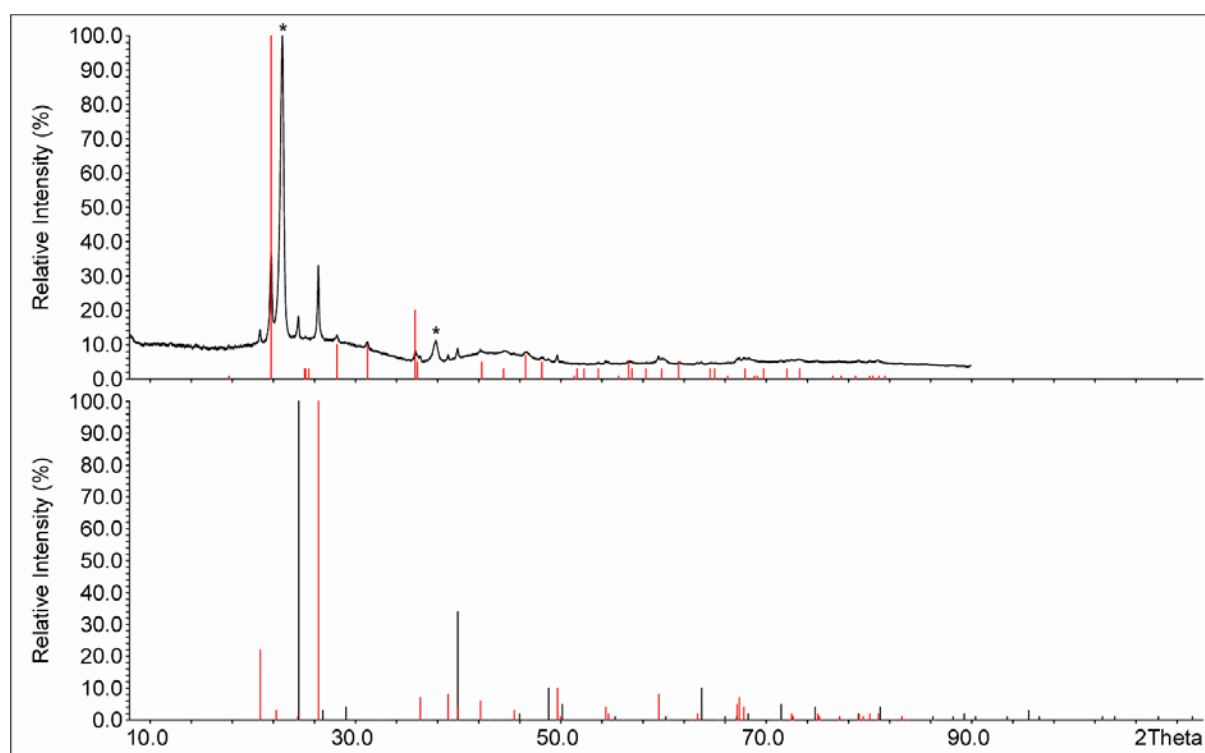


Abbildung 3.1.30: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung) des nach DTA-Messung bis 1000 °C erhaltenen Abbauprodukts von KAl[BP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)] verglichen mit den aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagrammen von BPO<sub>4</sub> [46] (unten, schwarz), hexagonalem AlPO<sub>4</sub> [52] (unten, rot) und orthorhombischem AlPO<sub>4</sub> [53] (oben, rot). Nicht zuzuordnende Reflexe sind mit \* gekennzeichnet.

### 3.2 Synthese von Borophosphaten unter nicht hydrothermalen Bedingungen

Zur Bestimmung des Bereiches in dem die Bildung von Borophosphaten unter nicht hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen kleiner 100 °C erfolgt, wurden Experimente zur Darstellung von NaZn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[BP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]·H<sub>2</sub>O [22] mit verschiedenen Eduktzusammensetzungen und unterschiedlichen pH-Werten und Verdünnungen in den Syntheselösungen durchgeführt. Da aus bereits vorliegenden Arbeiten über Borophosphate bekannt war, daß diese in den Systemen M<sup>I</sup><sub>x</sub>O<sub>y</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – H<sub>2</sub>O hauptsächlich im Bereich hohen Phosphatanteils gebildet werden [1], [2], wurde lediglich dieser Bereich des Systems genauer untersucht. Neben den Experimenten zur Darstellung von NaZn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[BP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]·H<sub>2</sub>O wurden für ausgewählte Eisen- und Aluminiumborophosphate jeweils einige Synthese-Experimente bei Temperaturen

unter 100 °C durchgeführt, um zu verifizieren, daß eine Synthese dieser Verbindungen ebenfalls unter nicht hydrothermalen Bedingungen möglich ist.

### 3.2.1 Darstellung von $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Zur Darstellung von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22] wurden 0.62 g  $\text{ZnO}$ , 2.96 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 1.65 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 6.14 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molares Verhältnis von  $\text{Zn} : \text{B} : \text{P} = 1 : 4 : 8$ ) in ein 50 ml Becherglas eingewogen. Anschließend wurden 10 ml Wasser zugegeben und die Mischung wurde unter ständigem Rühren erhitzt bis eine klare viskose Lösung entstand. Es bildete sich ein klares Gel mit einem pH-Wert von 1.5. Dieses wurde in eine verschließbare Laborflasche (Fa. Roth, Volumen 50 ml) überführt und 3 Tage bei 60 °C im Trockenschrank behandelt. Es entstand ein weißes feinkörniges Produkt. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß es sich bei der entstandenen Verbindung um phasenreines  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  handelte.

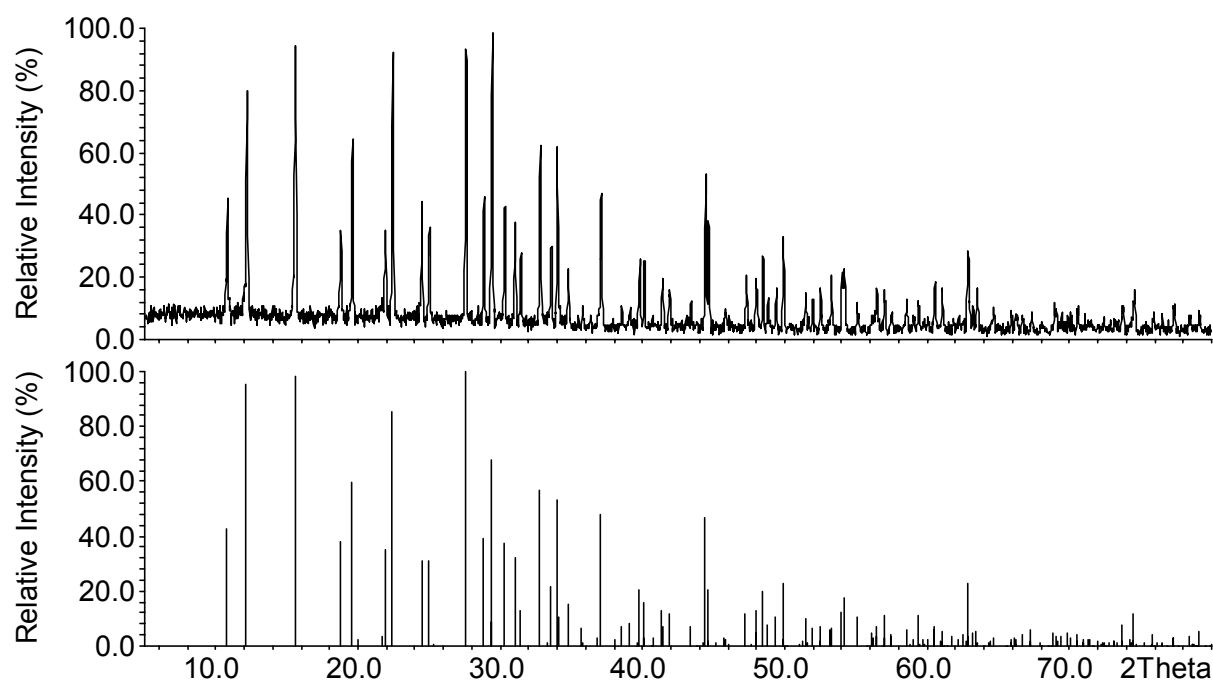


Abbildung 3.2.1: Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22], dargestellt bei 60 °C, verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm.

Weiterhin wurde eine Reihe von Syntheseexperimenten unter Variation von pH-Wert, Zusammensetzung der Lösung, Konzentration der Lösung und Reaktionstemperatur

durchgeführt. Dazu wurden als Edukte jeweils  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in unterschiedlichen Verhältnissen in ein 50 ml Becherglas eingewogen. Die Mischungen wurden nach Zugabe von jeweils 10 ml Wasser zum Sieden erhitzt, bis klare Lösungen (bzw. klare Gele) entstanden. Anschließend wurde der gewünschte pH-Wert in den Lösungen durch Zugabe von einigen ml 10%  $\text{NaOH}$  bzw. 18%  $\text{HCl}$  eingestellt. Zur Reaktion wurden die Lösungen in verschließbare Laborflaschen überführt und jeweils eine Woche bei der gewünschten Reaktionstemperatur im Trockenschrank behandelt. In Abbildung 3.2.2 ist ein Ausschnitt des Systems  $\text{ZnO} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  abgebildet. Eingetragen sind die Zusammensetzungen der Syntheselösungen, mit denen die Darstellung von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei einem pH-Wert von 2 und einer Reaktionstemperatur von 100 °C entweder phasenrein oder in Kombination mit weiteren Phasen ( $\text{BPO}_4$  [46],  $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$  [59]) gelang.

In den Experimenten entstanden als Produkte neben  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  noch  $\text{BPO}_4$  [46],  $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$  [59] oder eine Mischung der beiden Verbindungen. In einigen Fällen bildete sich während der Syntheseexperimente überhaupt kein Reaktionsprodukt.

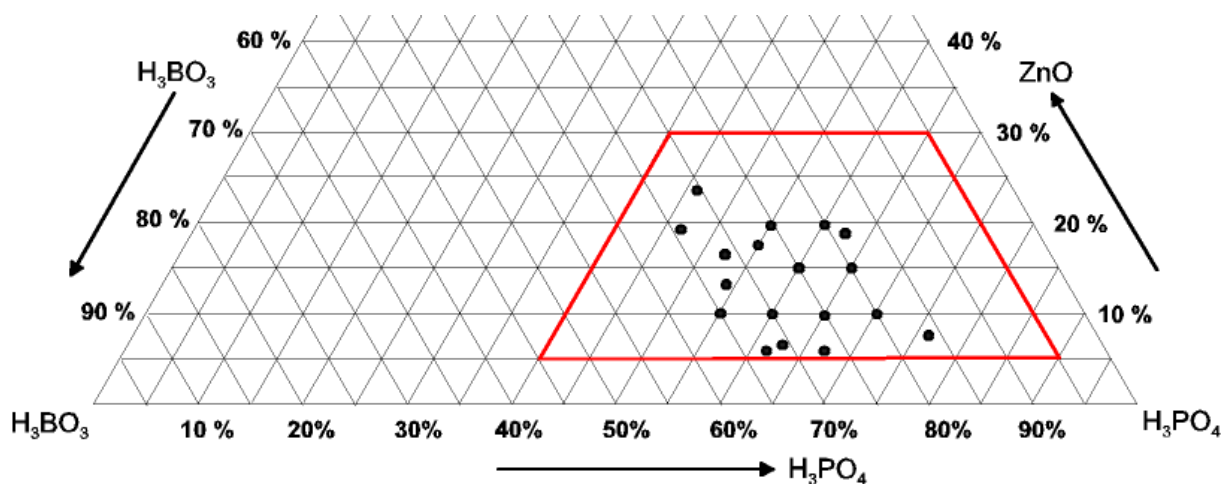


Abbildung 3.2.2: Ausschnitt aus dem System  $\text{ZnO} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Der untersuchte Bereich ist rot markiert. Eingetragen sind die Zusammensetzungen der Syntheselösungen, aus denen  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [22] phasenrein oder in Kombination mit anderen Phasen erhalten wurde. pH-Wert und Reaktionstemperatur wurden für alle Synthesen konstant gehalten (pH = 2, T = 100 °C).

Das in den Syntheselösungen zusätzlich enthaltene Natrium blieb in allen Abbildungen unberücksichtigt.

Abbildung 3.2.3 zeigt ebenfalls einen Ausschnitt aus dem System  $\text{ZnO} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Dort sind die Zusammensetzungen der Syntheselösungen eingetragen, in denen die Darstellung von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei einem pH-Wert von 2 und einer Reaktionstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  entweder phasenrein oder in Kombination mit weiteren Phasen ( $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$  und  $\text{BPO}_4$ ) gelang. In einigen Experimenten entstand in den Syntheselösungen  $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$ ,  $\text{BPO}_4$  oder überhaupt kein Reaktionsprodukt.

Weiterhin wurde die Auswirkung einer Erhöhung des pH-Wertes bei gleichbleibend niedriger Reaktionstemperatur auf die Bildung von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [22] untersucht. Die Darstellung von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei einer Reaktionstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  und einem pH-Wert von 3 in den Lösungen gelang ebenfalls.

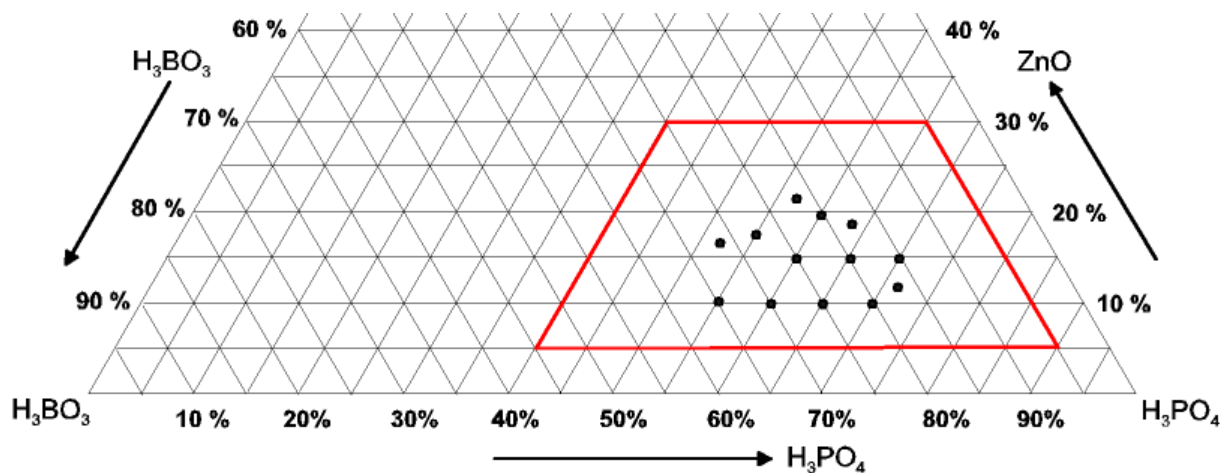


Abbildung 3.2.3: Ausschnitt aus dem System  $\text{ZnO} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Der untersuchte Bereich ist rot markiert. Die Zusammensetzungen der Syntheselösungen aus denen  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [22] phasenrein oder in Kombination mit anderen Phasen erhalten wurde sind eingetragen. pH-Wert und Reaktionstemperatur wurden bei allen Synthesen konstant gehalten (pH = 2,  $T = 60^\circ\text{C}$ ).

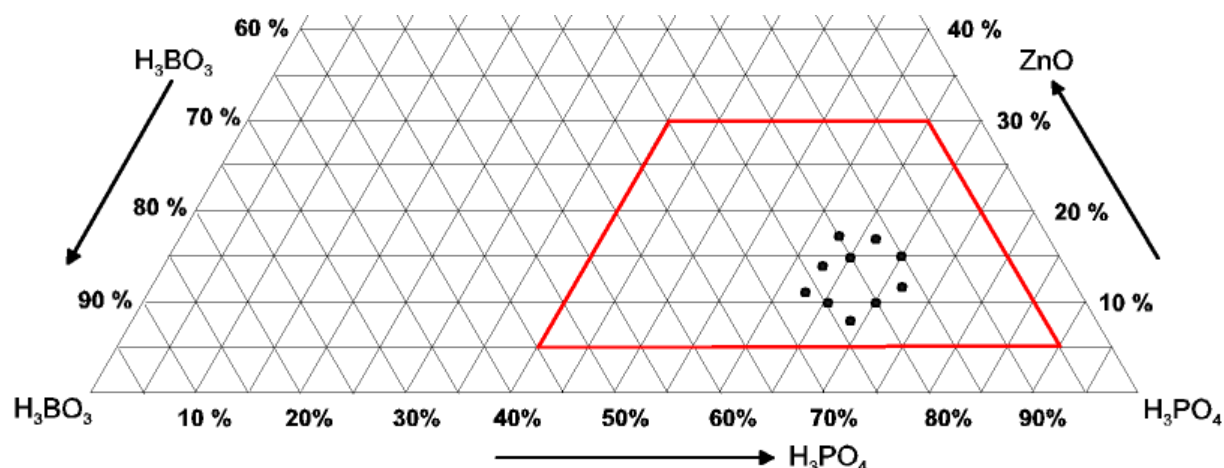


Abbildung 3.2.4: Ausschnitt aus dem System  $\text{ZnO} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Der untersuchte Bereich ist rot markiert. Die Zusammensetzungen der Syntheselösungen aus denen  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [22] phasenrein oder in Kombination mit anderen Phasen erhalten wurde sind eingetragen. pH-Wert und Reaktionstemperatur wurden bei allen Synthesen konstant gehalten (pH = 3,  $T = 60^\circ\text{C}$ ).

Die Verbindung wurde allerdings in einem kleineren Bereich des Systems erhalten als bei den Experimenten zur Darstellung von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus Syntheselösungen mit einem pH-Wert von 2. Als Nebenprodukt fiel stets Hopeit ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [19]) an. In den Experimenten bildeten sich als weitere Phasen in vielen Fällen  $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$  [59],  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Hopeit) [19],  $\text{BPO}_4$  [46] oder ein Gemisch dieser Verbindungen. Im System (Abbildung 3.2.4) markiert sind die Zusammensetzungen der Syntheselösungen mit denen die Darstellung von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [22] bei  $60^\circ\text{C}$  und einem pH-Wert von 3 gelang.

Weitere Experimente zur Darstellung von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden mit Syntheselösungen verschiedener Eduktzusammensetzung, deren pH-Werte 3.5 und 4 betrugen, bei Reaktionstemperaturen von 100 und  $60^\circ\text{C}$  durchgeführt. In keinem dieser Experimente wurde  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Reaktionsprodukt erhalten. Statt dessen wurden als Produkte hauptsächlich  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Hopeit) [19], in einigen Fällen auch  $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$  [59] erhalten.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluß der Konzentration in den Syntheselösungen auf die Bildung von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  untersucht. Dazu wurden jeweils 0.64 g ZnO, 2.99 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 2.40 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 5.70 g 85%

$\text{H}_3\text{PO}_4$  in ein Becherglas eingewogen (Verhältnis von Zn : B : P = 1 : 4 : 8). Den Mischungen wurden unterschiedliche Volumina an Wasser (zwischen 10 und 50 ml) zugesetzt. Die Lösungen wurden unter ständigem Rühren zum Sieden erhitzt, bis die Edukte sich auflösten. Anschließend wurde der pH-Wert aller Lösungen durch Zugabe von 18% HCl auf 1.5 eingestellt.  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  wurde aus den Syntheselösungen erhalten denen 10 ml und 20 ml Wasser zugesetzt worden waren. Aus Syntheselösungen mit höherem Wasseranteil wurde kein Produkt erhalten. Weitere Experimente mit gleicher Edukteinwaage unter Zusatz von 22, 24 und 26 ml Wasser ergaben im Fall von 22 ml Wasserzusatz als Produkt  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , während in höher verdünnten Lösungen kein Produkt entstand.

### 3.2.2 Darstellung von $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$

Zur Darstellung von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] wurden 2.15 g  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 2.96 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 1.65 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 6.14 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in ein 50 ml Becherglas eingewogen (molares Verhältnis 1 : 4 : 8). Der Mischung wurden 10 ml Wasser zugesetzt, die Lösung (pH 1.5) unter Rühren zum Sieden erhitzt, in eine verschließbare Laborflasche überführt und anschließend wurde diese für eine Woche zur Reaktion bei 60 °C in den Trockenofen gegeben. Nach einer Woche war ein hellgrau-violettes feinkristallines Produkt entstanden. Im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 3.2.5) konnte das entstandene Produkt als phasenreines  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] identifiziert werden.

### 3.2.3 Darstellung von $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$

Zur Darstellung von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  wurden 2.12 g  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , 2.54 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und 5.76 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molares Verhältnis 1 : 4 : 7.5) in ein 50 ml Becherglas eingewogen. Nach Zugabe von 10 ml Wasser und Auflösen der Edukte unter Erhitzen wurde die entstandene Lösung (pH 1.5) in eine verschließbare Laborflasche überführt und bei 60 °C zur Reaktion in den Trockenofen gegeben. Nach einer Woche war ein weißes feinkristallines Festprodukt entstanden. Dieses wurde im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 3.2.6) als phasenreines  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  identifiziert.

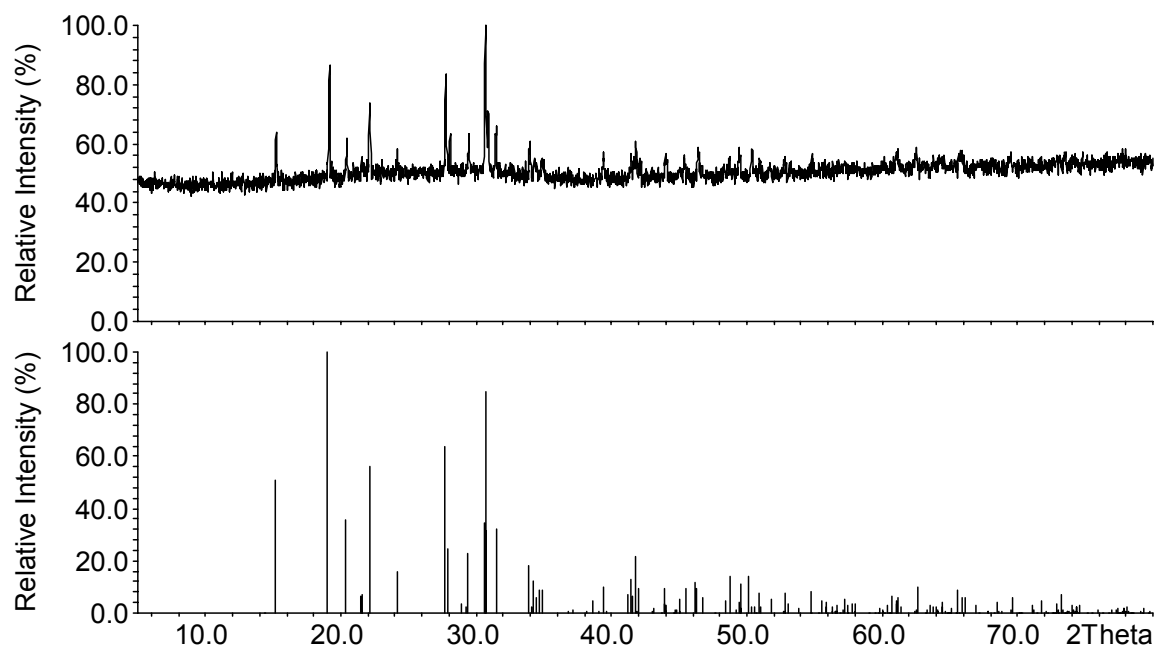


Abbildung 3.2.5: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung) von NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] [23] dargestellt bei 60 °C, verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm.

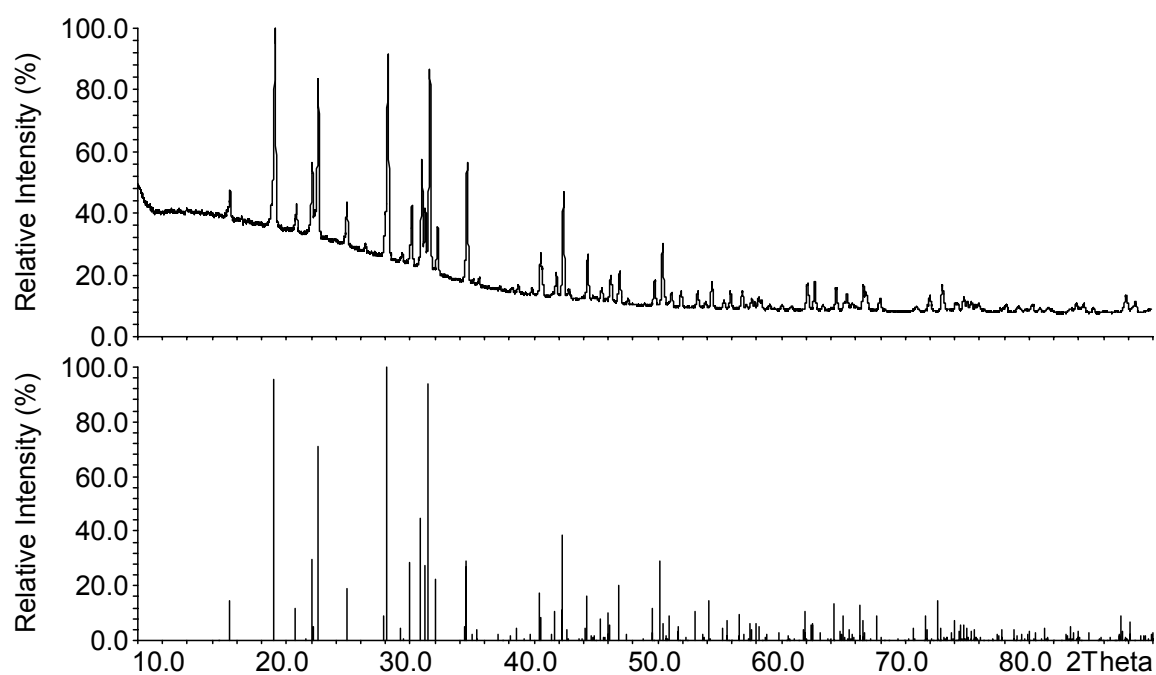


Abbildung 3.2.6: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung) von NaAl[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] [51], dargestellt durch Synthese bei 60 °C, im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm.

### 3.3 Experimente zur Beschichtung von metallischen Substraten in Metallborat-Metallphosphat-Lösungen

#### 3.3.1 Abscheidung von kristallinem $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ auf Stahlsubstraten

##### 3.3.1.1 Herstellung der Schichten

In einem 50 ml Becherglas wurden jeweils 0.57 g  $\text{ZnO}$ , 0.08 g  $\text{PbCO}_3$ , 2.95 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 2.4 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 6.96 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in 10 ml Wasser unter Erhitzen aufgelöst. Es entstanden trübweiße Lösungen mit einem pH-Wert von 1.8. Diesen wurde als Beschleuniger noch 0.04 g Natriumperboratmonohydrat zugesetzt und die Lösungen wurden in verschließbare Laborflaschen überführt. In Teflon-Einsätze im Deckel der Laborflaschen wurden jeweils zwei mit Ridoline 1401 (Fa. Henkel) und Aceton gereinigte Stahlsubstrate (CRS) mit einem Durchmesser von 10 mm eingesetzt. Die Laborflaschen wurde verschlossen, wobei die Substrate völlig in die Lösung eintauchten. Die Reaktion erfolgte im Trockenofen bei 80 °C über einen Zeitraum von 24 bzw. 48 h. Anschließend wurden die beschichteten Substrate der Lösung entnommen, mit entionisiertem Wasser gründlich abgespült und im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet. Die Präzipitate aus den Behandlungslösungen wurden im Wasserstrahlvakuum abfiltriert und mit heißem Wasser sowie halbkonzentrierter Phosphorsäure gewaschen. Als Beschichtung des Stahlsubstrats entstand unter diesen Bedingungen die Verbindung  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22]. Als Präzipitate in den Behandlungslösungen entstanden Mischungen aus  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22] und  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23]. Zur quantitativen chemischen Analyse der Beschichtung wurde ein Teil der erhaltenen Schicht mit einem Spatel vom Substrat abgelöst. Die ICP-AES Analyse der Substanz lieferte ein Verhältnis von Na : Fe : Zn : B : P von etwa 1 : 0.2 – 0.4 : 0.6 – 0.8 : 1 : 2, damit entspräche die Summenformel der erhaltenen Verbindung  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.2-0.4}\text{Zn}_{0.6-0.8})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Blei konnte lediglich in Spuren nachgewiesen werden.

##### 3.3.1.2 Morphologie der Schichten

Unter dem Rasterelektronenmikroskop wurden Aufnahmen der erhaltenen Beschichtungen angefertigt. Diese erwiesen sich teilweise bereits optisch als kristallin und be-



standen zum Teil aus einem Verband von Kristalliten mit hexagonal-bipyramidalen Habitus, zum Teil aus stark verwachsenen Kristalliten mit plattigem Habitus. In Abbildung 3.3.1 und 3.3.2 sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.2-0.4}\text{Zn}_{0.6-0.8})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  - Beschichtungen dargestellt. Abbildung 3.3.3 zeigt einzelne Kristallite einer  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.2-0.4}\text{Zn}_{0.6-0.8})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  -Beschichtung.

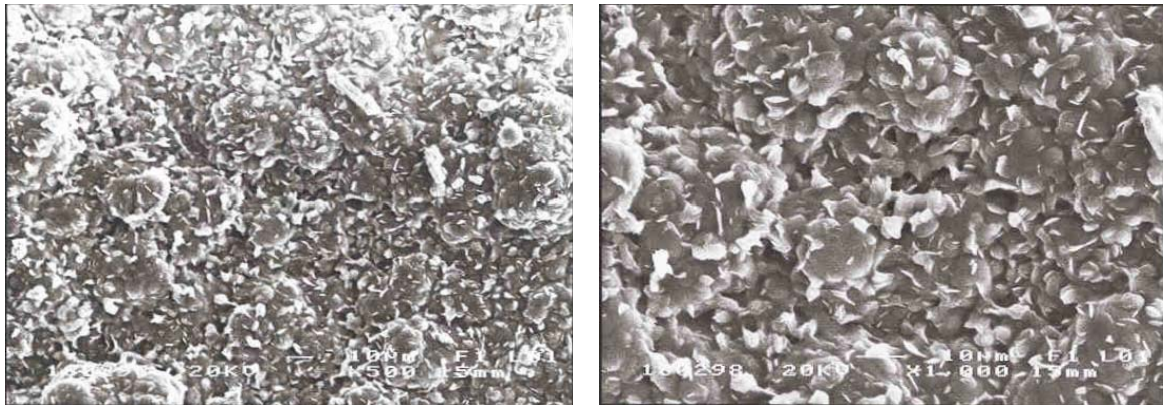


Abbildung 3.3.1: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer Beschichtung aus-  
 $\text{Na}(\text{Fe}_{0.2-0.4}\text{Zn}_{0.6-0.8})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Die Verweilzeit des Substrats in der Beschichtungslösung betrug 24 h. Zu erkennen sind Kristallaggregate mit plattigem Habitus.

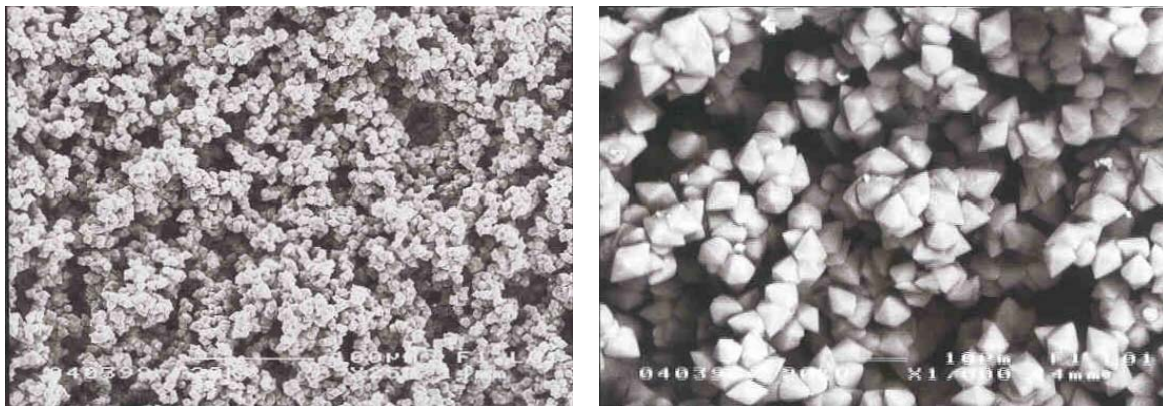


Abbildung 3.3.2: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer Beschichtung aus  
 $\text{Na}(\text{Fe}_{0.2-0.4}\text{Zn}_{0.6-0.8})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Die Verweilzeit des Substrats in der Beschichtungslösung betrug 48 h. Zu erkennen sind Kristallaggregate mit hexagonal bipyramidalem Habitus.

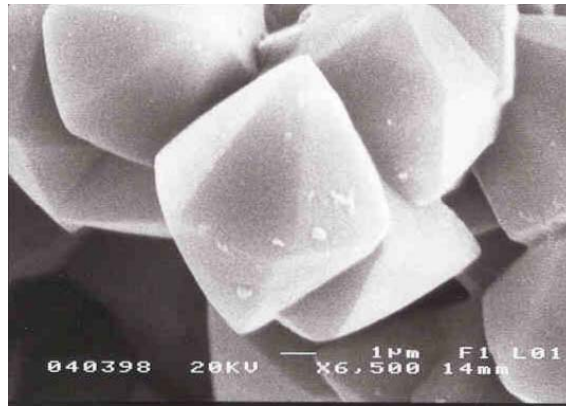


Abbildung 3.3.3: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einzelner Kristallite aus einer  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.2-0.4}\text{Zn}_{0.6-0.8})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Beschichtung. Die Verweilzeit des Substrats in der Beschichtungslösung betrug 48 h. Der hexagonal-bipyramidale Habitus der Kristalle ist deutlich zu erkennen.

### 3.3.1.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die erhaltenen Beschichtungen wurden röntgenographisch untersucht. In Abbildung 3.3.4 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm eines mit kristallinem  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.2-0.4}\text{Zn}_{0.6-0.8})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  beschichteten Substrats zu sehen. Die Messung erfolgte an einem Theta-Theta-Diffraktometer (Fa. STOE,  $\text{Co-K}_\alpha$ -Strahlung) im Bereich zwischen  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  in Reflexionsgeometrie. Neben  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.2-0.4}\text{Zn}_{0.6-0.8})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  sind im Diffraktogramm auch Reflexe des Untergrundmaterials (niedriglegierter Stahl) und von elementarem Blei zu erkennen. Daraus folgt, daß neben  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.2-0.4}\text{Zn}_{0.6-0.8})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  auch elementares Blei auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden wurde.

Die in den Behandlungslösungen entstandenen Präzipitate wurden ebenfalls röntgenographisch untersucht. Die Messungen erfolgten am STADI P mit  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung im Meßbereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Abbildung 3.3.5 zeigt eines der erhaltenen Pulverdiffraktogramme. Die entstandenen Produkte konnten in den Pulverdiffraktogrammen als  $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22] und  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] identifiziert werden.

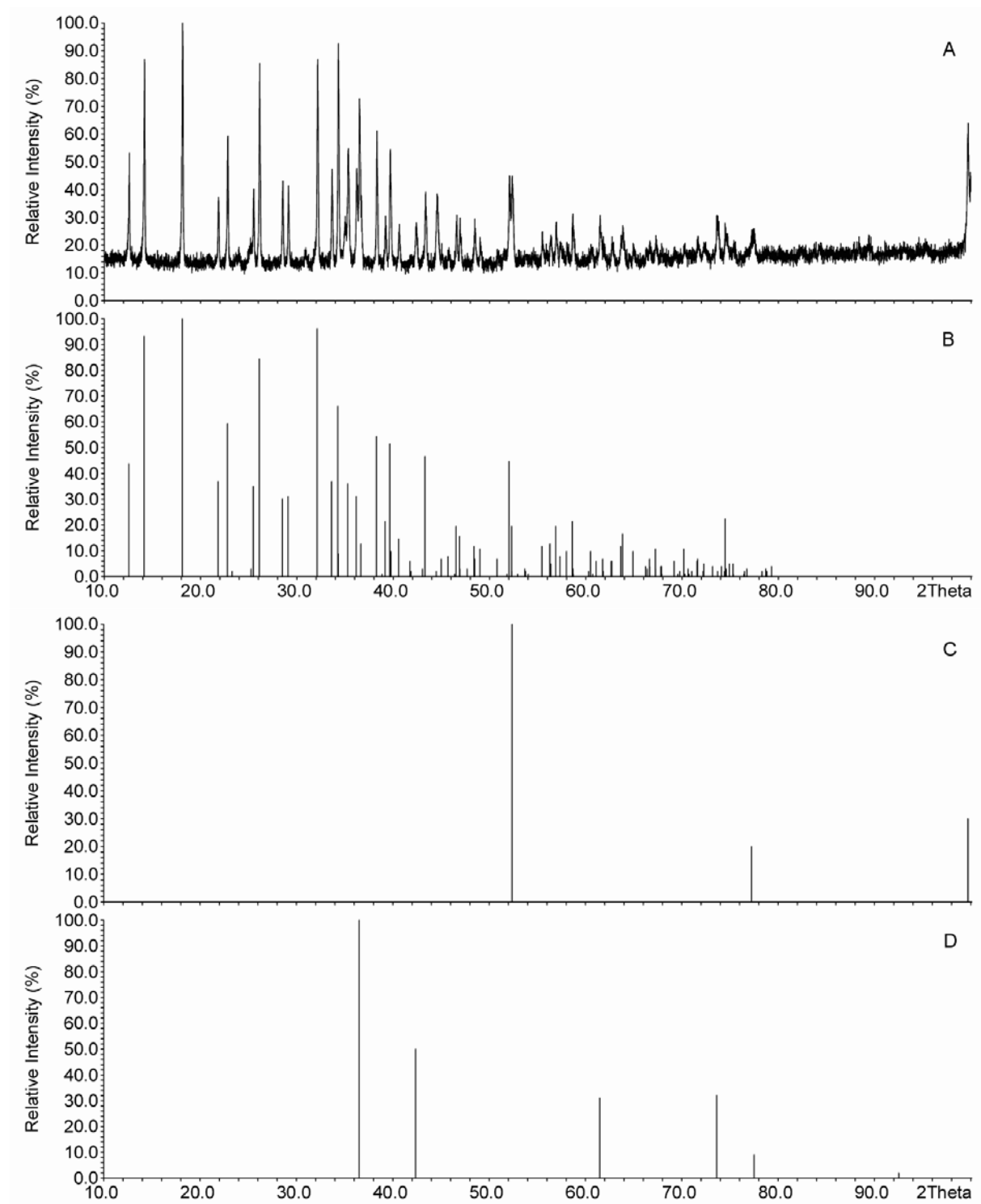


Abbildung 3.3.4: Röntgenpulverdiffraktogramm (Co-K<sub>α</sub>-Strahlung) eines mit  $\text{Na}(\text{Fe}_{0.2-0.4}\text{Zn}_{0.6-0.8})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  beschichteten Stahlsubstrats (A). Unterlegt sind die theoretisch berechneten Strichdiagramme von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22] (B),  $\alpha\text{-Fe}$  (C) [57] und Pb (D) [58].

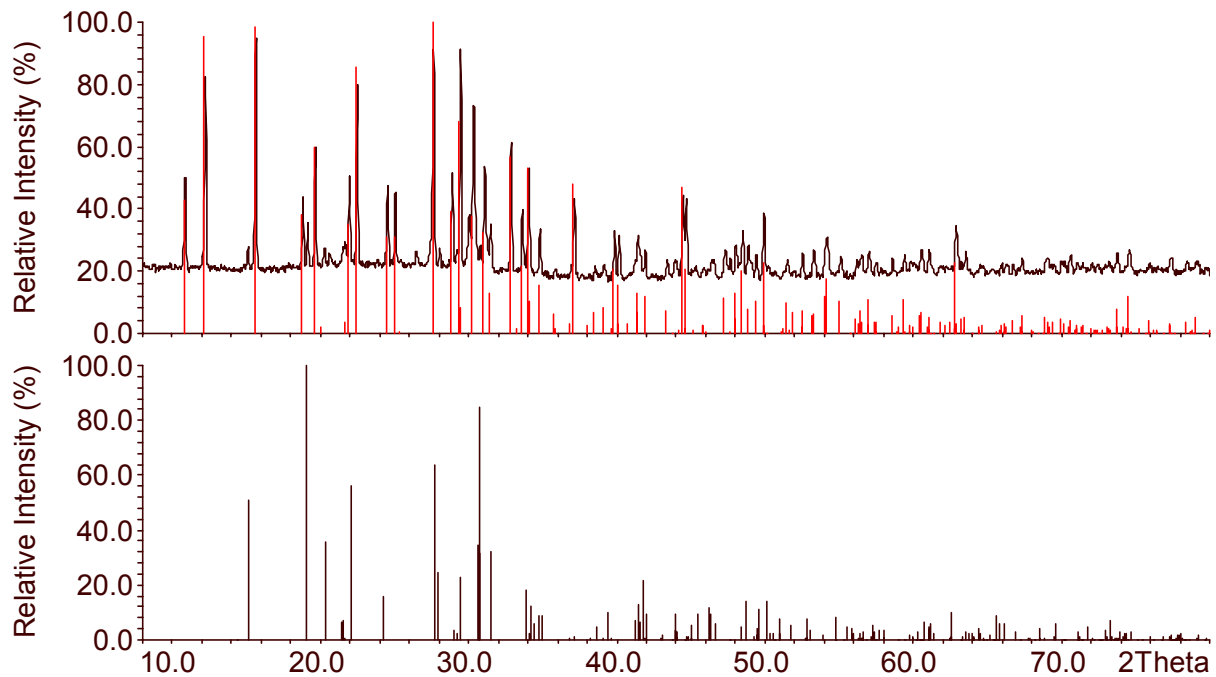


Abbildung 3.3.5: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung) des Präzipitats aus der Beschichtungslösung (s. Kapitel 3.3.1.1, Reaktionstemperatur 80 °C, Reaktionszeit 48 h) mit den aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagrammen der Verbindungen  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22] (oben, rot) und  $\text{Na}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] (unten).

### 3.3.2 Experimente zur Beschichtung von Stahlsubstraten mit zinkhaltiger Borat-Phosphat-Lösung im Tauchbad

#### 3.3.2.1 Herstellung der Schichten

In einem 3 l Becherglas wurde jeweils etwa 1 l Wasser vorgelegt und während des Erhitzens unter ständigem Rühren 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Weiterhin wurden den Badlösungen jeweils 2 ml Ethanol zugesetzt, um Schaumbildung zu vermeiden, sowie 2 g/l Hydroxylaminsulfonsäure (HAS) als Beschleuniger. Die Lösungen wurden über ein Kontaktthermometer auf der gewünschten Temperatur gehalten. Zu Beginn des Experiments und wurden Proben der Badlösungen entnommen. Anhand dieser Proben wurde der pH-Wert der Lösungen bei 50 °C mit dem pH-Meter gemessen. Die verwendeten Stahlsubstrate (CRS) mit einer einheitlichen Größe von 200·100·0.8 mm wurden zuerst wie folgt gereinigt. Die Substrate wurden 20 Minuten bei 65 °C in einer 3% wässrigen Ridoline 1401 (alkalischer Reiniger, Fa. Henkel) Lösung belassen und anschließend in entio-

nisiertem Wasser gespült. In einigen Fällen schloß sich eine einminütige Aktivierung mit einer 0.2% Lösung Fixodine C 9112 (Aktivierung, Fa. Henkel) bei Raumtemperatur an. Anschließend wurden diese Substrate in die Zinkborat-Zinkphosphatlösung eingetaucht. Wurde keine Aktivierung verwendet, so wurden die Substrate direkt nach dem Spülen mit entionisiertem Wasser in die Borat-Phosphat-Lösung eingetaucht. Nach der Beschichtung wurden die Substrate noch einmal gründlich mit entionisiertem Wasser gespült und mit Preßluft getrocknet. Während des Verlaufs der Experimente wurden den Lösungen in größeren zeitlichen Abständen Proben entnommen, um den pH-Wert und die Konzentration an Hydroxylaminsulfonsäure zu bestimmen. Die Oberflächen der eingesetzten Stahlsubstrate wurden in den sauren Lösungen stark angegriffen. Die Auflösung des metallischen Eisens war mit einer stetigen Wasserstoffentwicklung verbunden. Dadurch stieg der pH-Wert der Lösungen während der Experimente kontinuierlich an. Durch Zugabe von kleineren Mengen 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wurde der pH-Wert während der einzelnen Experimente in definierten Grenzen gehalten. Sobald die Konzentration an Hydroxylaminsulfonsäure in der Badlösung unter 1.7 g/l fiel, wurde diese durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Hydroxylaminsulfonsäure wieder auf eine Konzentration von 2 g/l eingestellt. In Tabelle 3.3.1 sind die Edukteinwaagen der verschiedenen präparierten Beschichtungslösungen im System  $\text{ZnO} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  aufgeführt.

Tabelle 3.3.1: Zusammensetzung der verwendeten Beschichtungslösungen im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Exp.	ZnO[g]	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [g]	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [g]	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 85% [g]	$\text{H}_2\text{O}$ [g]
100	104.05	486.87	396.33	1149.07	1665
104	104.05	389.15	396.17	1149.23	1802
107	104.05	221.31	362.40	1149.60	1653

Tabelle 3.3.2 zeigt eine Aufstellung der beschichteten Substrate mit Behandlungszeit, Behandlungstemperatur und Aktivierungsparametern. Die pH-Werte für den Beginn und das Ende der Behandlung in der Badlösung sind angegeben.

Tabelle 3.3.2: Beschichtungsparameter der behandelten Substrate im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Substrat	Beschichtungszeit	Temperatur [°C]	pH-Wert (50 °C)	Aktivierung
1-100	4.5 h	80	1.7-2.1	nein
2-100	4.5 h	80	1.7-2.1	ja
3-100	1.0 h	80	2.1-2.2	nein
4-100	12 h	80	2.2-2.4	nein
1-104	4.5 h	80	1.7-2.1	nein
2-104	1.0 h	80	2.1-2.3	nein
3-104	10 min	80	2.3-2.3	ja
4-104	10 min	80	2.3-2.3	nein
5-104	15 min	80	2.3-2.4	ja
6-104	15 min	80	2.3-2.4	nein
7-104	12 h	80	2.4-2.5	nein
1-107	30 min	80	1.1-1.2	nein
2-107	45 min	80	1.2-1.2	nein
3-107	1 h	80	1.2-1.3	nein
4-107	1.5 h	80	1.3-1.5	nein
5-107	1 h	60	1.3-1.3	nein
6-107	1.5 h	60	1.3-1.4	nein
7-107	3 h	60	1.4-1.5	nein
8-107	18 h	60	1.5-2.0	nein

### 3.3.2.2 Morphologie der Schichten

Die erhaltenen Beschichtungen wiesen eine matte hellgraue Farbe auf, bei Substraten mit einer Behandlungsdauer von mehr als einer Stunde wiesen sie eine schmierige Konsistenz auf und färbten ab. Die Beschichtung auf Substrat 7-104, die in zwölfstündiger Behandlungszeit entstand, hatte eine blaugraue Färbung, eine sehr schmierige Konsistenz und wies bereits optisch deutliche Inhomogenitäten auf. Die Morphologie einiger der erzeugten Schichten zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 3.3.7 und Abbildung 3.3.7. Dort sind die Oberflächen zweier Substrate, die jeweils bei 80 °C und einem pH-Wert von 2.3 beschichtet wurden.

den, abgebildet. Abbildung 3.3.6 zeigt eine Beschichtung, die ohne Aktivierung mit einer Behandlungszeit von einer Stunde hergestellt wurde (2-104). Die Oberfläche des Substrats weist länglich plättchenförmige, lamellenartig geschichtete Aggregate mit wechselnder räumlicher Orientierung auf. In Abbildung 3.3.7 ist eine Schicht zu sehen, die mit Aktivierung und einer Behandlungszeit von 15 Minuten hergestellt wurde (5-104). Die Oberfläche des nicht aktivierten Substrats erscheint wesentlich homogener als die des aktivierten. Alle Stahlsubstrate zeigen eine lückenlose Beschichtung. Dies wird durch rasterelektronenmikroskopisch erhaltene Rückstreuielektronenbilder ersichtlich. Verbindungen unterschiedlicher mittlerer Ordnungszahl  $Z^*$  weisen in Rückstreuielektronenbildern unterschiedliche Graustufen auf ( $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ :  $Z^* = 7.7$ ;  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :  $Z^* = 9$ ;  $\text{Fe}$ :  $Z = 26$ ). Eine einheitliche Graufärbung der Rückstreuielektronenbilder zeigt demnach eine lückenlose Beschichtung der Stahlsubstrate an.

### 3.3.2.3 Röntgenographische Untersuchungen

Zur Analyse der erhaltenen Schichten wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden aus den beschichteten Substraten kreisförmige Plättchen mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt. Die Messung erfolgte an einem Theta-Theta-Diffraktometer (Fa. STOE) in Reflexionsgeometrie mit  $\text{Co-K}_\alpha$ -Strahlung im Bereich zwischen  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ . In allen erhaltenen Pulverdiffraktogrammen sind neben den Reflexen des Substratmaterials (niedriglegierter Stahl) lediglich amorphe Anteile zu erkennen. Die erhaltenen Beschichtungen sind demnach amorph. Abbildung 3.3.8 zeigt das Pulverdiffraktogramme des Stahlsubstrats 7-104. Dieses wurde ohne Aktivierung über einen Zeitraum von 12 Stunden bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  und einem pH-Wert von 2.3 – 2.5 in der Beschichtungslösung behandelt.





Abbildung 3.3.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung des Stahlsubstrats 2-104 (s. Tabelle 3.3.2) mit Sekundärelektronen (rechts) und Rückstreuielektronen (links). Das Substrat wurde ohne Aktivierung eine Stunde lang bei 80 °C und pH 2.2 beschichtet.

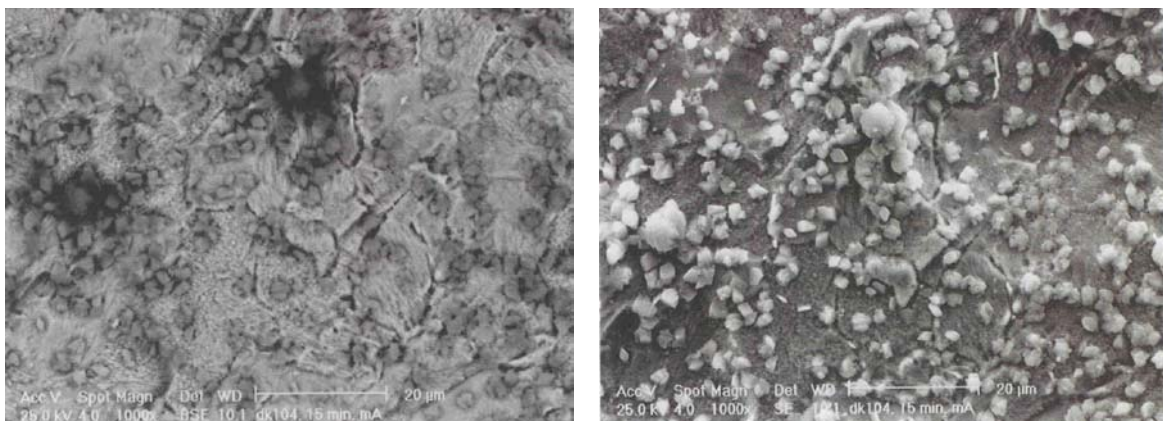


Abbildung 3.3.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung des Stahlsubstrats 5-104 (s. Tabelle 3.3.2) mit Sekundärelektronen (rechts) und Rückstreuielektronen, (links). Das Substrat wurde 15 Minuten lang mit Aktivierung bei 80 °C und pH 2.3 beschichtet.



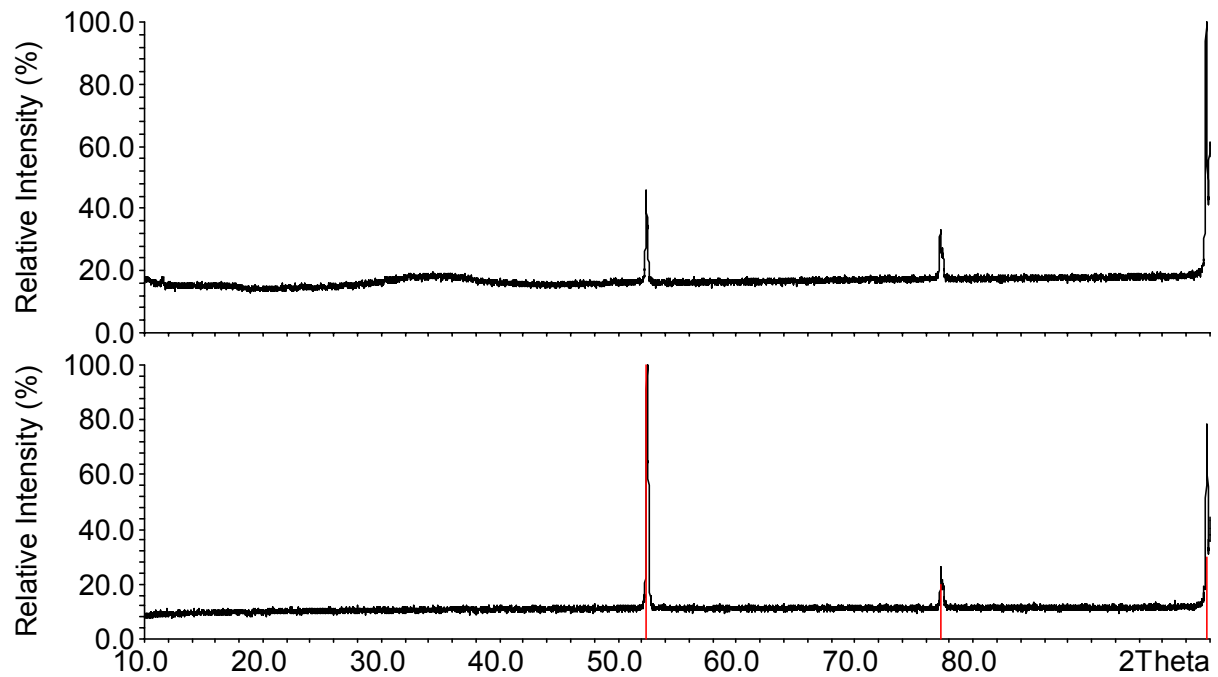


Abbildung 3.3.8: Röntgenpulverdiffraktogramm (Co- $K_{\alpha}$ -Strahlung) der Beschichtung des Substrats 7-104 (s. Tabelle 3.3.2), verglichen mit dem Röntgenpulverdiffraktogramm eines unbehandelten Stahls substrats (unten, schwarz) und dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm von  $\alpha$ -Eisen (unten, rot) [53].

Die Präzipitate aus allen Behandlungsbädern (Exp. 100, 104, 107) wurden röntgenographisch untersucht. Nach Beendigung der Experimente wurde jeweils ein Teil des Bodensatzes aus den Behandlungsbädern im Wasserstrahlvakuum abfiltriert. Dieser wurde mit heißem demineralisiertem Wasser gewaschen. Die Produkte wurden bei 60 °C getrocknet und Röntgenpulveraufnahmen in Transmission mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt. Abbildung 3.3.9 zeigt das Pulverdiffraktogramm des Präzipitats aus Experiment 104. Bei diesem Produkt handelte es sich um phasenreines Na-Fe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] [23]. Das gleiche Produkt wurde auch in den Experimenten 100 und 107 erhalten. Demnach wird als Präzipitat in den Behandlungsbädern bevorzugt ein Eisen(III)borophosphat gebildet, obwohl in den Lösungen mehr Zink als Eisen vorhanden ist.

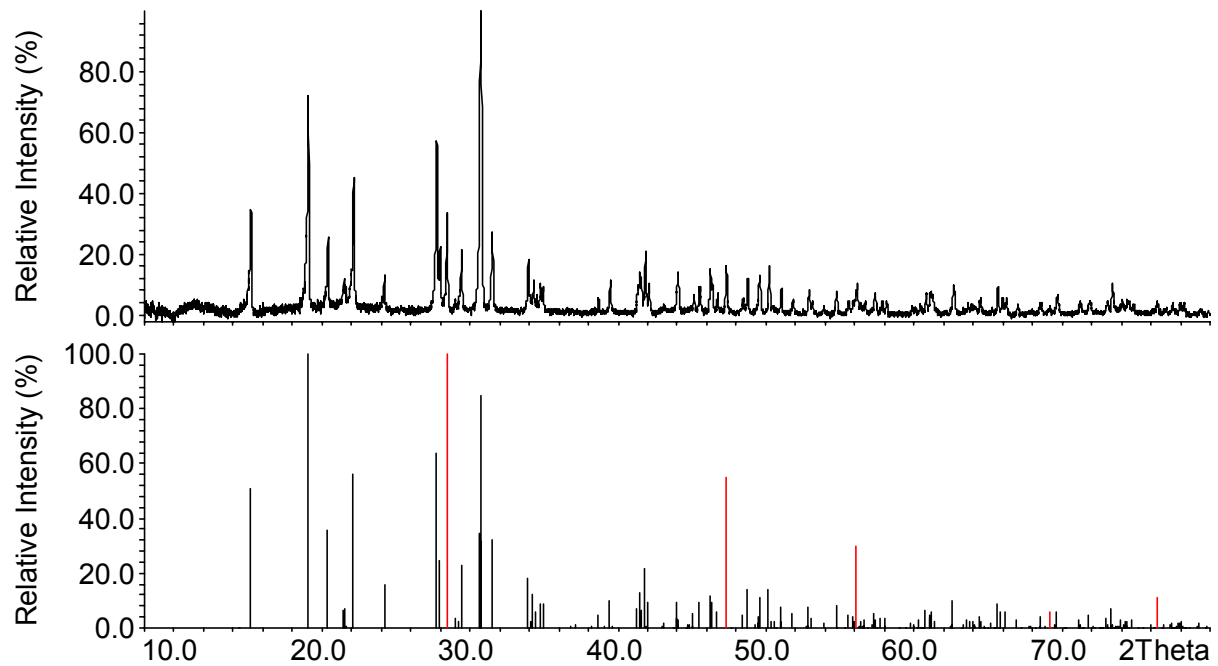


Abbildung 3.3.9: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung) des Präzipitats aus Syntheselösung 104 (s. Tabelle 3.3.1) verglichen mit den aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagrammen von NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] [23] (blau) und Si (rot, Standard).

### 3.3.2.4 Bestimmung des Schichtgewichts und der Schichtzusammensetzung

Zur weitergehenden Analyse der hergestellten Beschichtung diente eine Schichtgewichtsbestimmung. Dazu wurden jeweils zwei beschichtete Substrate gewogen und mit einer Stahlschere in jeweils 4 Teile geschnitten. Diese wurden in einem 200 ml Becherglas bei Raumtemperatur 20 Minuten lang in 200 ml 3% Chromsäurelösung [11] behandelt, um die Beschichtung abzulösen. Anschließend wurden die Substrate gründlich mit Wasser gespült, mit Preßluft getrocknet und noch einmal gewogen. Die Massendifferenz geteilt durch die Fläche der Substrate ergab die Schichtgewichte pro m<sup>2</sup> Substratoberfläche. Die ermittelten Flächengewichte sind in Tabelle 3.3.1 aufgeführt. Durch Vergleich der ermittelten Werte ergab sich, daß die Schichtgewichte mit steigender Behandlungszeit sowie durch eine Aktivierung zunehmen.

Tabelle 3.3.3: Schichtgewichte (SG) einiger beschichteter Substrate. Angegeben sind jeweils die arithmetischen Mittelwerte der Massendifferenzen aus Doppelbestimmungen.

Substrat	Beschichtungszeit	pH-Wert (50 °C)	Aktivierung	$\Delta m$	SG [g/m <sup>2</sup> ]
1-104	4.5 h	1.68-2.13	nein	0.0546	1.365
2-104	1 h	2.13-2.27	nein	0.0170	0.425
3-104	10 min	2.27-2.27	ja	0.0386	0.965
4-104	10 min	2.27-2.27	nein	0.0051	0.128
5-104	15 min	2.27-2.31	ja	0.0432	1.080
6-104	15 min	2.27-2.31	nein	0.0066	0.165
7-104	12 h	2.31-2.52	nein	0.3730	9.325

Die ermittelten Schichtgewichte liegen zwischen 0.1 und 9.3 g/m<sup>2</sup>. Standardwerte für Schichtgewichte auf Stahlsubstraten in der Zinkphosphatierung liegen bei 2-2.5 g/m<sup>2</sup> (Beschichtung in Granodine 1994, 3 min, 54 °C, pH ca. 3.4). Der Einfluß von Aktivierung und Behandlungsdauer auf die Schichtgewichte ist in Abbildung 3.3.10 dargestellt. Die Schichtgewichtskurve für die ohne Aktivierung hergestellten Substrate verläuft im Bereich der Behandlungszeiten zwischen 10 min und 4.5 h annähernd linear, die Kurvenanpassung erfolgte nach dem Least-Squares-Verfahren. Für ohne Aktivierung hergestellte Beschichtungen liegen lediglich zwei Datenpunkte vor, daher läßt sich für diesen Fall keine Aussage treffen.

Nach Ablösen der Schichten in den Chromsäurelösungen wurde den Lösungen Proben zur quantitativen Analyse mit Hilfe von Atomabsorptionsspektrometrie entnommen. Die Zink-, Bor- und Phosphorgehalte der Lösungen wurden bestimmt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 3.3.4 angegeben. Die Beschichtungen 1-104 und 2-104 wiesen einen geringen Boranteil auf (1-104: molares Verhältnis Zn : B : P etwa 6 : 1 : 5; 2-104: molares Verhältnis Zn : B : P etwa 5 : 1 : 6). In der Beschichtung der Substrate 3-104 bis 6-104 lag der Borgehalt unterhalb der Nachweisgrenze von 0.09 mmol/l. Lediglich die Beschichtung 7-104 (Behandlungszeit 12 h) wies einen größeren Borgehalt auf (Zn : B : P etwa 1 : 2 : 3).

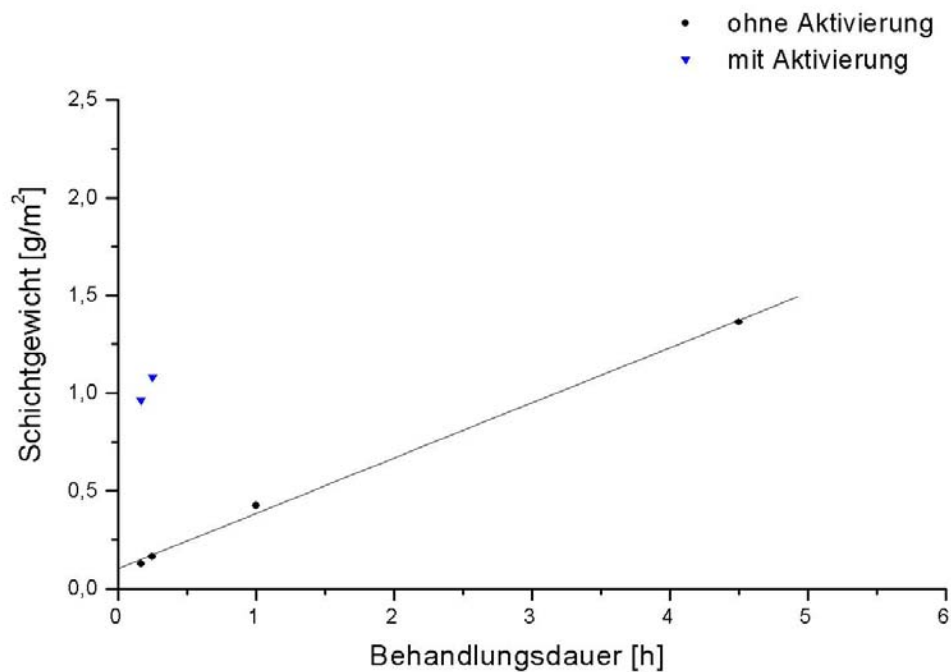


Abbildung 3.3.10: Einfluß von Aktivierung und Behandlungsdauer auf die Schichtgewichte der in Syntheselösung 104 (s. Tabelle 3.3.1) behandelten Substrate.

Tabelle 3.3.4: AAS-Analysen-Ergebnisse der in Chromsäure gelösten Beschichtungen der Substrate 1-104 bis 7-104.

Substrat	Zn [mmol/l]	B [mmol/l]	P [mmol/l]
1-104	1.21	0.19	1.03
2-104	0.96	0.18	1.19
3-104	0.18	<0.09	0.31
4-104	0.20	<0.09	0.31
5-104	0.81	<0.09	0.97
6-104	0.24	<0.09	0.39
7-104	1.99	4.44	6.13

Zusätzlich zur Atomabsorptionsspektrometrischen Analyse wurden an den Substraten auch eine qualitative Analyse der Schichten mit Hilfe energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX-Analyse, Anregungsspannung 20 kV) durchgeführt. Es wurden Eisen, Zink und Phosphor nachgewiesen. Eine quantitative Bestimmung des Eisengehalts in der Beschichtung war nicht möglich, da das Substrat aus Eisen bestand und somit ein großer Teil des nachgewiesenen Eisens aus dem Substrat stammte. Natrium konnte in den Schichten nicht nachgewiesen werden, eine Bestimmung des Borgehalts ist mit dieser Methode nicht möglich.

Das molare Verhältnis von Zn : B : P in  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  beträgt 1 : 1 : 2. Aus den Ergebnissen der AAS-Analyse, zusammen mit den Ergebnissen der EDX-Analyse, in der kein Natrium in den Schichten nachgewiesen werden konnte, ergibt sich daraus, daß die Schichten 1-104 bis 6-104 lediglich aus amorphem Zink- oder Zinkeisenphosphat mit einem geringen Boratanteil bestehen. In der Schicht 7-104 liegt dagegen ein hoher Borgehalt vor. In diesem Fall liegt als Beschichtung vermutlich ein amorphes Zinkborat-Phosphat vor.

### 3.3.2.5 Korrosionsresistenz der Beschichtungen

Die Korrosionsbeständigkeit der erhaltenen Schichten wurde mit Hilfe eines Wechselklimatests (WKT nach VDA 621-415) [36], [37] untersucht. Dazu wurden ausgewählte Substrate zuerst einer kathodischen Tauchlackierung mit CG 310 (Fa. BASF) unterzogen, mit simuliertem Steinschlag behandelt und eingeritzt. Anschließend wurden die Substrate 10 Wochen lang im Wechselklimaschrank behandelt, und die Unterwanderung  $U_d$  und der Kennwert für die Lackhaftung  $k$  wurden bestimmt. In Tabelle 3.3.5 sind die Ergebnisse der Wechselklimatests angegeben.

Abbildung 3.3.11 zeigt den Einfluß von Aktivierung und Behandlungsdauer auf die Korrosionsbeständigkeit der erhaltenen Schichten. Mit zunehmender Behandlungsdauer nimmt die Unterwanderung der Schichten ab. Die Unterwanderungskurve verläuft exponentiell abfallend. Die Kurvenanpassung erfolgte nach dem Least-Squares-Verfahren. Die Unterwanderungswerte in den Substraten, die mit Aktivierung behandelt wurden, liegen wesentlich höher als in denen ohne Aktivierungsbehandlung. Demnach ist eine Aktivierung für die Korrosionsbeständigkeit der Substrate offensichtlich ungünstig, obwohl die Aktivierung ein höheres Schichtgewicht und damit ebenfalls eine dickere Beschichtung auf dem Substrat zur Folge hat.

Tabelle 3.3.5: Ergebnisse der Wechselklimatests der Substrate aus Experiment 104 (s. Tabelle 3.3.2). Angegeben sind die arithmetischen Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

Substrat	Unterwanderung $U_d$ [mm]	Lackhaftung k
1-104	1.7	7
2-104	2.8	7
3-104	5.2	9
4-104	3.9	7
5-104	4.9	9
6-104	3.3	7
7-104	1.3	7

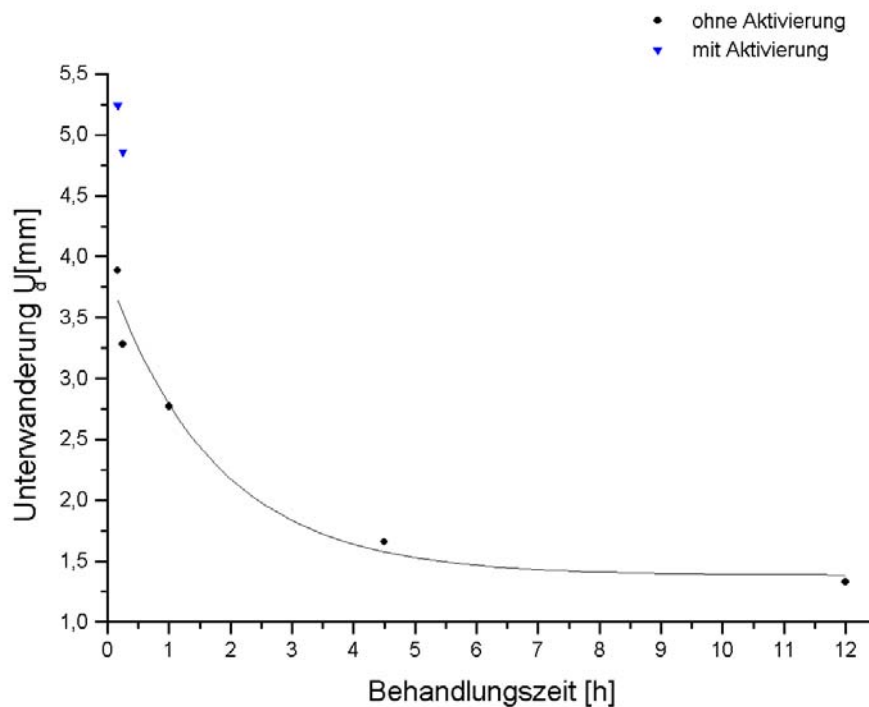


Abbildung 3.3.11: Unterwanderung der in Syntheselösung 104 erzeugten Schichten (s. Tabelle 3.3.2). im Wechselklimatest in Abhängigkeit von der Behandlungszeit.

### 3.3.3 Experimente zur Beschichtung von Stahlsubstraten in Borat-Phosphatlösung im Tauchbad

#### 3.3.3.1 Präparation der Beschichtungen

In einem 3 l Becherglas wurden jeweils 0.5 l Wasser und 500 g 85% Phosphorsäure vorgelegt. Während des Erhitzens wurden unter ständigem Rühren 377.2 g  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 279.8 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 373.5 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zugegeben (Behandlungslösung 118). Danach wurde mit Wasser auf ein Volumen von 3 l aufgefüllt und der Lösung 2 ml Ethanol zugesetzt um eine Schaumbildung zu vermeiden. Als Beschleuniger wurde Natriumperborat ( $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) mit einer Konzentration von 0.5 g/l verwendet. Die Behandlungslösung wurde über ein Kontaktthermometer auf der gewünschten Reaktionstemperatur gehalten. Zu Beginn des Experiments wurde der Lösung eine Probe entnommen, um den pH-Wert zu bestimmen. Im weiteren Verlauf wurden der Borat-Phosphat-Lösung in regelmäßigen Abständen Proben zur pH-Wert-Bestimmung entnommen. In den Experimenten kamen ausschließlich Stahlsubstrate (CRS) zur Verwendung, die vor Beginn der Phosphatierbehandlung 20 min bei einer Temperatur von 65 – 75 °C in einer Lösung von 3% Ridoline 1401 (Fa. Henkel) gereinigt worden waren. Der Reinigung schloß sich eine gründliche Spülung in entmineralisiertem Wasser an. Einige Substrate wurden danach bei Raumtemperatur eine Minute in einer Suspension von 0.2 % Fixodine C9112 (Fa. Henkel) aktiviert. Die aktivierten Substrate wurden ohne weitere Spülung in die Phosphatierlösung eingetaucht. Die Substrate ohne Aktivierung wurden nach der Spülung mit entmineralisiertem Wasser im Anschluß an die Reinigung im Phosphatierbad behandelt. Nach dem Ende der Behandlung wurden die Substrate erneut gründlich in destilliertem Wasser gespült und anschließend mit Preßluft getrocknet. Durch Zugabe von einigen ml 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  von Zeit zu Zeit wurden die pH-Werte der verwendeten Lösungen konstant bzw. in definierten Grenzen gehalten. Jeweils nach zwei Stunden Standzeit wurden den Behandlungsbädern erneut 0.5 g/l  $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zugegeben, um ein Abfallen der Perborat-Konzentration zu vermeiden. Der Eisengehalt in der Behandlungslösung stammte lediglich aus dem Beizabtrag der Stahlsubstrate und stieg mit steigender Behandlungszeit stetig an. Deshalb wurde nach der Behandlung von Substrat 12-118 ein frisches Behandlungsbad angesetzt, um zu große Divergenzen im Eisengehalt der Lösung zu vermeiden.

In dieser Lösung wurden mehrere Stahlsubstrate unter Variation von Behandlungszeit, pH-Wert und Temperatur beschichtet. Zuerst wurde der pH-Wert der Behandlungslösung auf 1.7 eingestellt, die Reaktionstemperatur betrug 60 °C bzw. 80 °C. Nach Abschluß der Experimente unter diesen Bedingungen wurde der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von 211.38 g 50% NaOH-Lösung auf 2.5 eingestellt, die Reaktionstemperatur betrug 80 °C. Während der einzelnen Experimente wurde der pH-Wert in den Lösungen durch Zugabe von einigen ml 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> konstant gehalten. Die Hälfte der Substrate wurde aktiviert, bei der anderen Hälfte wurde auf eine Aktivierung verzichtet. Tabelle 3.3.6 zeigt eine Übersicht der beschichteten Substrate mit Behandlungszeiten, den pH- Werten zu Beginn der Behandlung und der Temperatur in der Lösung. Weiterhin ist angegeben, ob eine Aktivierung verwendet wurde.

Tabelle 3.3.6: Beschichtungsparameter der beschichteten Substrate im System Na<sub>2</sub>O – H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Behandlungslösung 118)

Substrat	Beschichtungszeit [min]	Temperatur [°C]	pH-Wert (50 °C)	Aktivierung
1-118	3	60	1.7	nein
2-118	4	60	1.7	nein
3-118	5	60	1.7	nein
4-118	15	60	1.7	nein
5-118	3	60	1.7	ja
6-118	4	60	1.7	ja
7-118	5	60	1.7	ja
8-118	15	60	1.7	ja
9-118	3	80	1.7	nein
10-118	4	80	1.7	nein
11-118	5	80	1.7	nein
12-118	15	80	1.7	nein
13-118	3	80	1.7	ja
14-118	4	80	1.7	ja
15-118	5	80	1.7	ja
16-118	15	80	1.7	ja



Forts. Tabelle 3.3.6: Beschichtungsparameter der beschichteten Substrate im System  $\text{Na}_2\text{O}$  –  $\text{H}_3\text{BO}_3$  –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Behandlungslösung 118)

Substrat	Beschichtungszeit [min]	Temperatur [°C]	pH-Wert (50 °C)	Aktivierung
17-118	2	80	2.5	nein
18-118	3	80	2.5	nein
19-118	4	80	2.5	nein
20-118	5	80	2.5	nein
21-118	2	80	2.5	ja
22-118	3	80	2.5	ja
23-118	4	80	2.5	ja
24-118	5	80	2.5	ja
25-118	60	80	2.5	nein

## 3.3.3.2 Morphologie

Die erhaltenen Schichten wiesen eine matte hellgraue Farbe auf und waren fest auf der Oberfläche der Substrate verankert. Durch Aufbringen und ruckartiges Abreißen eines Klebebandes konnten die Beschichtungen nicht beschädigt werden. Die auf den Metallsubstraten aufgetragenen Schichten wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Alle Beschichtungen erschienen inhomogen mit teils lamellenartig geschichteten und teils glatten Bereichen. Die Beschichtungen der Substrate, die mit unterschiedlicher Temperatur und unterschiedlichem pH-Wert hergestellt wurden, wiesen keine nennenswerten Unterschiede in der Schichtbeschaffenheit auf. Auch zwischen aktivierten und nicht aktivierten Substratoberflächen ist auf den normalen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen keine Differenz zu erkennen. Lediglich bei den Substraten mit einer Beschichtungszeit von weniger als 4 min ist ein Unterschied in der Oberflächenbeschaffenheit zu sehen. Die Oberfläche dieser Substrate wirkt glatter und die Beschichtung feinkörniger. In Abbildung 3.3.12 sind zum Vergleich die Oberflächen einiger Substrate abgebildet, die mit unterschiedlichen Beschichtungszeiten hergestellt wurden.

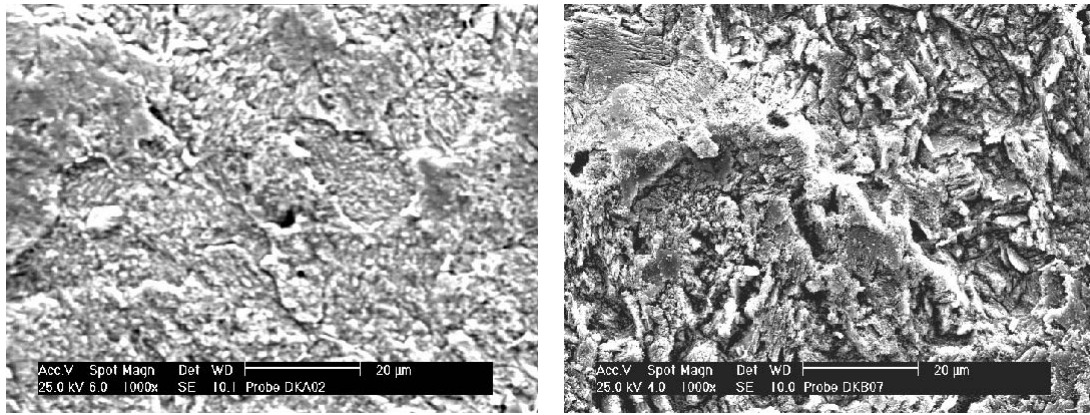


Abbildung 3.3.12: REM-Aufnahmen einiger Beschichtungen. Substrat 9 - 118 (links) wurde 3 min, Substrat 12 - 118 (rechts) 15 min bei einer Temperatur von 80 °C und einem pH-Wert von 1.7 ohne Aktivierung beschichtet.

Die lückenlose Beschichtung aller Stahlsubstrate konnte durch Aufnahme von Rückstreuelektronenbildern im Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen werden. In den Rückstreuelektronenbildern waren in den mit Aktivierung hergestellten Schichten größere Rauigkeiten und mehr Korngrenzen erkennbar, als in den nicht aktivierten. Abbildung 3.3.13 zeigt einige Rückstreuelektronenbilder von aktivierten und nicht aktivierten Substraten im Vergleich.

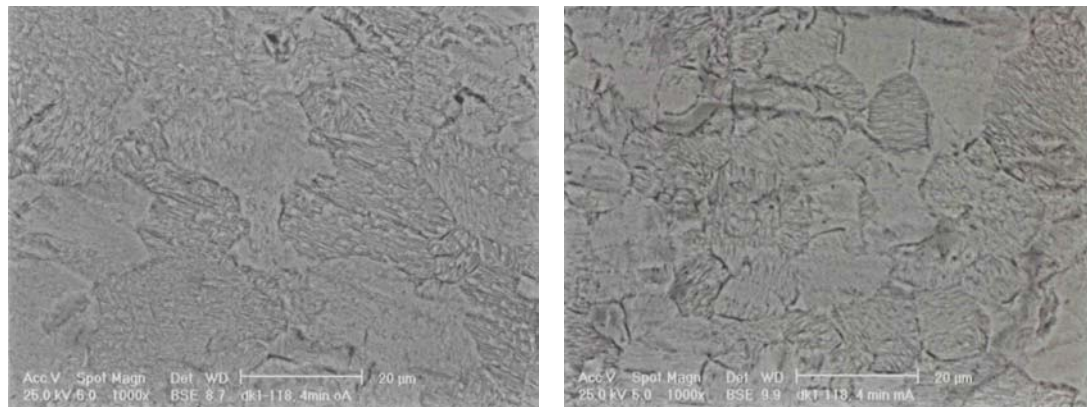


Abbildung 3.3.13: Rückstreuelektronenbilder der Beschichtungen von Substrat 2-118 (links) ohne Aktivierung und Substrat 6-118 (rechts) mit Aktivierung. Beide Beschichtungen wurden mit einer Behandlungszeit von 4 min bei 60 °C und einem pH-Wert von 1.7 hergestellt.

### 3.3.3.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die erhaltenen Schichten wurden röntgenographisch untersucht. Aus den beschichteten Stahlsubstraten wurden kreisförmige Plättchen mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt. Diese wurde auf einem Theta-Theta-Diffraktometer (Fa. STOE,  $\text{Co-K}_{\alpha}$ -Strahlung) in Reflexionsgeometrie in einem Winkelbereich zwischen  $5^{\circ} < 2\theta < 100^{\circ}$  gemessen. In den erhaltenen Pulverdiffraktogrammen sind lediglich Reflexe aus dem Untergrundmaterial (niedriglegierter Stahl) zu erkennen, die Beschichtungen sind demnach amorph. Von den Präzipitaten aus den Behandlungslösungen wurden ebenfalls Röntgenpulverdiffraktogramme angefertigt. Dazu wurde nach Ende der Experimente ein Teil des Bodensatzes aus der Behandlungslösung abfiltriert und mit heißem entmineralisiertem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde bei  $60^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet. Die Röntgenpulveraufnahmen wurden an einem STOE STADI P in Transmission mit  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung gemessen. Das Präzipitat aus der Behandlungslösung konnte als phasenreines  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] identifiziert werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Präzipitats ist in Abbildung 3.3.14 dargestellt.

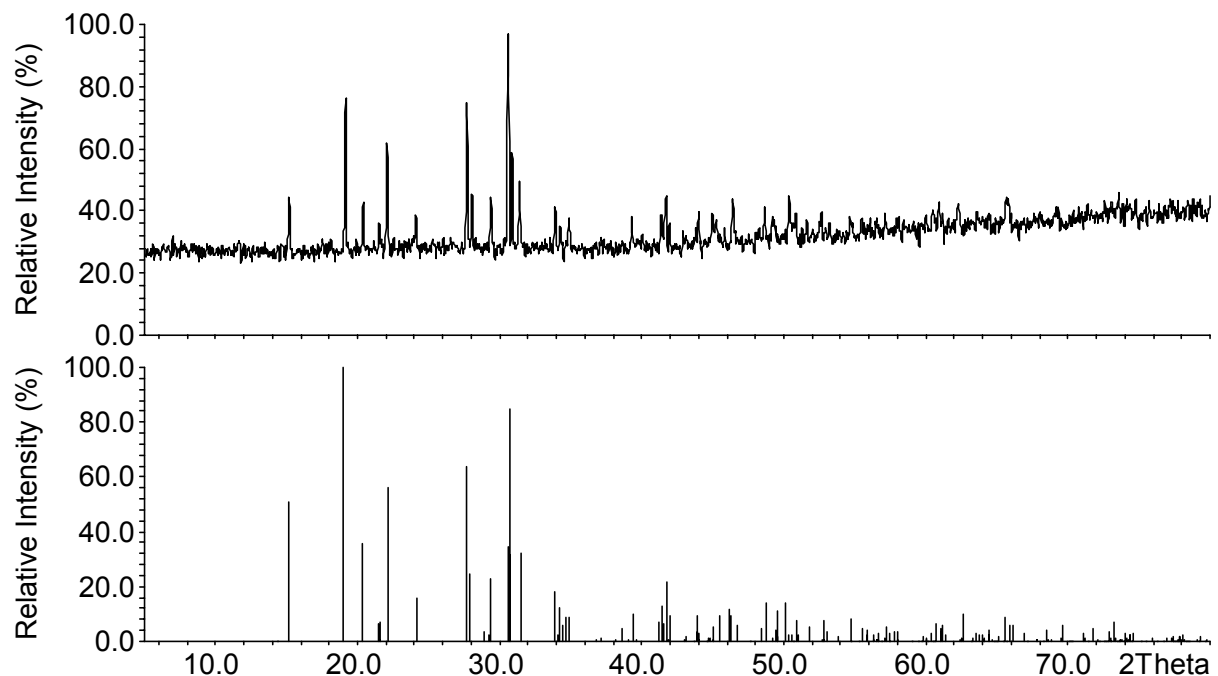


Abbildung 3.3.14: Röntgenpulverdiagramm ( $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung) des Präzipitats aus Behandlungslösung 118. Unterlegt sind die aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramme von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23].

### 3.3.3.4 Bestimmung der Schichtdicken und der Schichtzusammensetzung

Zur weiteren Analyse der Schichten wurde versucht die Schichtsgewichte der behandelten Substrate zu bestimmen. Die Substrate wurden gewogen, 20 min in 200 ml 3% Chromsäurelösung behandelt, anschließend mit Wasser gespült und mit Preßluft getrocknet. Nach dem Trocknen der Substrate war bereits optisch zu erkennen, daß die Beschichtung nicht vollständig abgelöst wurde. Beim Wiegen der Substrate im Anschluß an die Chromsäure-Behandlung wiesen diese keine Massendifferenz im Vergleich zu vor der Behandlung auf. Auch nach einer weiteren einstündigen Behandlung in Chromsäure bei 70 °C konnte keine Massenänderung festgestellt werden. Weiterhin wurden die Substrate in einer alkalischen EDTA-Lösung bei 70 °C behandelt. Auch hier wiesen die Substrate nach bis zu 4 Stunden Einwirkzeit keine Massendifferenz auf. Offensichtlich waren die hergestellten Beschichtungen weder in Chromsäurelösung noch in alkalischer EDTA-Lösung löslich. Somit konnte keine Schichtgewichtsbestimmung erfolgen. Alternativ dazu wurde eine Schichtdickenbestimmung durchgeführt. Hierzu wurden auf den Substratoberflächen mit einem Kalottenpräparationsgerät (Kalopräp, Fa. Wirtz-Buehler) ein Kalottenschliff angefertigt (s. Kapitel 2.5). Bilder dieser Kalottenschliffe wurden unter dem Lichtmikroskop im Dunkelfeld mit hundertfacher Vergrößerung aufgenommen (Abbildung 3.3.15). Die Auswertung der Bilder mit Hilfe eines Grafikprogramms (MICROGRAFX DESIGNER 7.1) lieferte die Schichtdicken auf den Substraten (s. Kapitel 2.5).

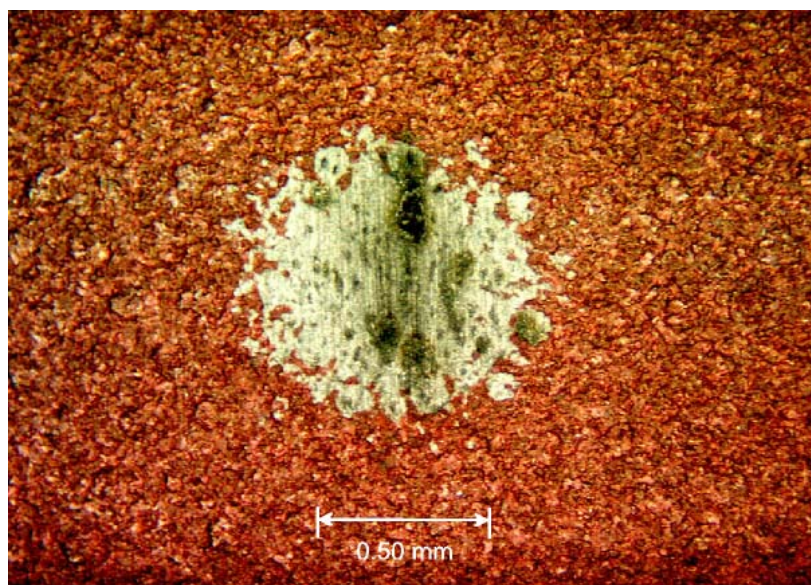


Abbildung 3.3.15: Dunkelfeld-Lichtmikroskopaufnahme eines Kalottenschliffs auf Substrat 12-118.

Die Schichtdicken wurden an einzelnen Punkten der beschichteten Substrate bestimmt, während bei der Bestimmung der Schichtgewichte die gesamte Schicht auf einem Substrat berücksichtigt wurde. Da die Schichtdicken an verschiedenen Stellen des Substrats divergieren, wurde die Bestimmung jeweils an 4 Punkten eines Substrats durchgeführt und aus den erhaltenen Ergebnissen der arithmetische Mittelwert gebildet. Die ermittelten Schichtdicken sind in Tabelle 3.3.7 aufgeführt.

Tabelle 3.3.7: Schichtdicken (SD) der im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  beschichteten Substrate. Angegeben sind die arithmetischen Mittelwerte aus Vierfachbestimmungen.

Substrat	Beschichtungszeit [min]	Temperatur [C]	pH-Wert (50 °C)	Aktivierung	SD [m <sup>-6</sup> ]
1-118	3	60	1.7	nein	4.9
2-118	4	60	1.7	nein	5.2
3-118	5	60	1.7	nein	5.3
4-118	15	60	1.7	nein	6.5
5-118	3	60	1.7	ja	5.0
6-118	4	60	1.7	ja	5.5
7-118	5	60	1.7	ja	5.8
8-118	15	60	1.7	ja	7.7
9-118	3	80	1.7	nein	6.1
10-118	4	80	1.7	nein	6.3
11-118	5	80	1.7	nein	6.4
12-118	15	80	1.7	nein	7.2
13-118	3	80	1.7	ja	6.4
14-118	4	80	1.7	ja	6.5
15-118	5	80	1.7	ja	6.8
16-118	15	80	1.7	ja	8.1
17-118	2	80	2.5	nein	5.8
18-118	3	80	2.5	nein	6.3
19-118	4	80	2.5	nein	6.6
20-118	5	80	2.5	nein	6.9

Forts. Tabelle 3.3.7: Schichtdicken (SD) der im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  beschichteten Substrate. Angegeben sind die arithmetischen Mittelwerte aus Vierfachbestimmungen.

Substrat	Beschichtungszeit [min]	Temperatur [C]	pH-Wert (50 °C)	Aktivierung	SD [m <sup>-6</sup> ]
21-118	2	80	2.5	ja	5.9
22-118	3	80	2.5	ja	6.7
23-118	4	80	2.5	ja	7
24-118	5	80	2.5	ja	7.9
25-118	60	80	2.5	nein	9.8

Die Dicke der erhaltenen Beschichtungen wird von der Behandlungstemperatur, und -dauer sowie dem pH-Wert in der Beschichtungslösung beeinflusst. Auch die Verwendung einer Aktivierung vor der eigentlichen Beschichtungsbehandlung verändert die resultierenden Schichtdicken. In den Abbildung 3.3.16 – 3.3.18 sind die Schichtdicken auf den Substraten als Funktion der verschiedenen Behandlungsparameter graphisch dargestellt. Die Kurvenanpassung erfolgte nach Least-Squares-Methoden. Die Verwendung einer Aktivierung vor der Beschichtung der Substrate erhöht die resultierenden Schichtdicken (s. Abbildung 3.3.16). Auch durch eine höhere Temperatur (s. Abbildung 3.3.17) oder einen höheren pH-Wert in der Behandlungslösung (s. Abbildung 3.3.18) steigen die erhaltenen Schichtdicken.



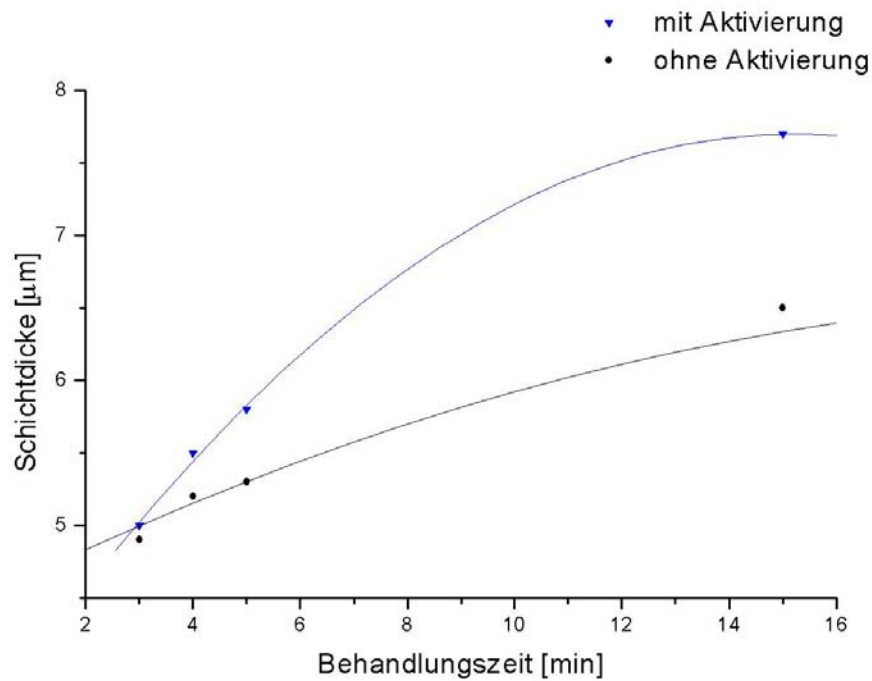


Abbildung 3.3.16: Einfluß von Aktivierung und Behandlungszeit auf die Schichtdicken im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  die Substrate wurden bei einem pH-Wert von 1.7 und einer Temperatur von 60 °C beschichtet (s. Tabelle 3.3.7).

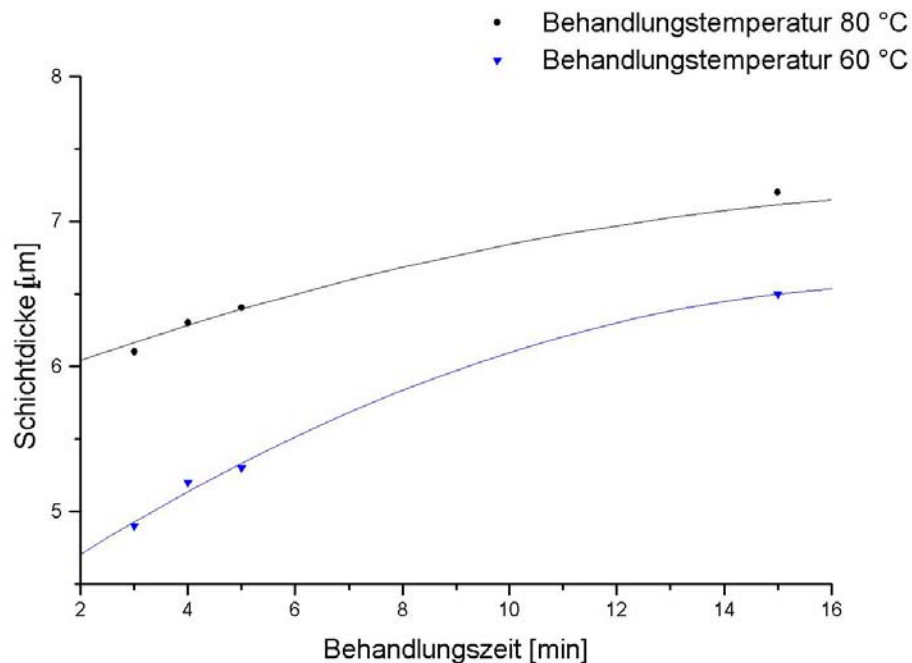


Abbildung 3.3.17: Einfluß von Behandlungstemperatur und Behandlungszeit auf die Schichtdicken der im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  bei einem pH-Wert von 1.7 ohne Aktivierung beschichteten Substrate (s. Tabelle 3.3.7).

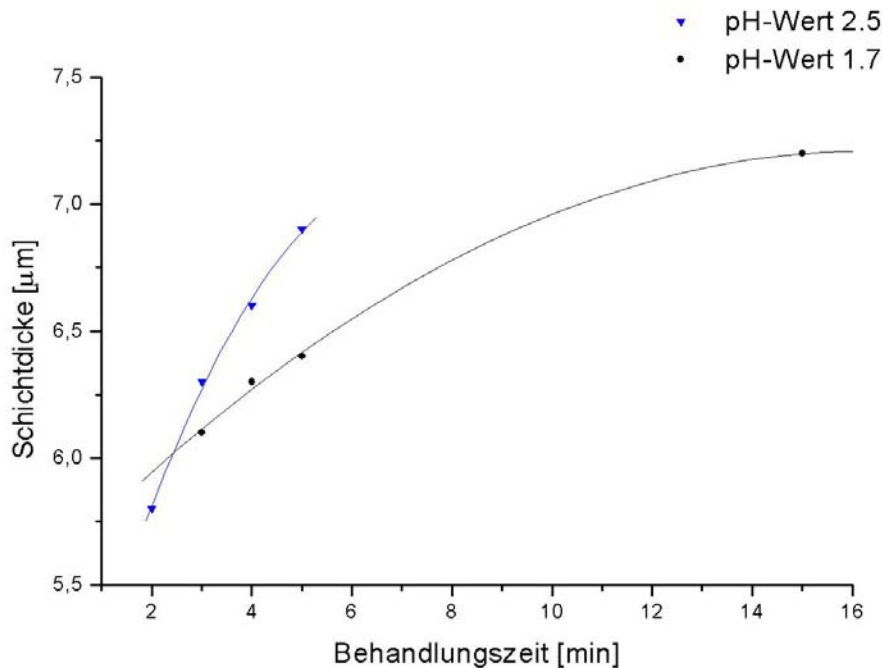


Abbildung 3.3.18: Einfluß des pH-Werts in der Beschichtungslösung auf die Schichtdicke der im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  ohne Aktivierung beschichteten Substrate (s. Tabelle 3.3.7).

Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung wurden jeweils zwei Substrate in mehrere Streifen geschnitten und 30 min in einem 250 ml Becherglas in 200 ml halbkonzentrierter HCl belassen. Durch diese Behandlung wurden die Substrat-Beschichtungen vollständig aufgelöst. Neben der Beschichtung löste sich hierbei auch ein Teil des Substratmetalls unter Wasserstoffentwicklung auf. Durch ICP-AES-Analysen der erhaltenen Lösungen wurden Natrium- und Phosphorgehalt der Beschichtungen bestimmt. Ein Borgehalt konnte in den Lösungen nicht nachgewiesen werden. Der Eisengehalt der Lösungen wurde nicht bestimmt, da dieser zum Teil aus dem aufgelösten Substrat stammte. Somit geht aus den Analysen lediglich das Verhältnis von Na : P hervor. Die aus den ICP-AES-Analysen erhaltenen Werte variierten stark, das Verhältnis von Na : P lag im Bereich von etwa 1 : 2 bis 1 : 6. Weiterhin wurde eine XPS-Analyse einiger erhaltener Schichten durchgeführt. Die erhaltenen XPS-Spektren sind im Anhang abgebildet. Die Messungen erfolgten mit einem ESCALAB 5 der Firma VG Scientific ( $\text{Mg-K}_\alpha$ -Strahlung). Das Verhältnis von Na : Fe : P in den Schichten wurde im Bereich zwischen 1 : 3 : 1 und 1 : 5 : 6 bestimmt. In der XPS-Analyse konnte Bor neben Phosphor nicht nachgewiesen werden, da das Borsignal mit dem Phosphor 2s – Signal zusammenfällt. Weiterhin ging aus der XPS-



Analyse hervor, daß Eisen in den Beschichtungen als Eisen(III) vorliegt. Die aus der XPS-Analyse erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.3.8 aufgeführt. Aus der chemischen Analyse geht hervor, daß keine Borophosphatschichten auf den Substraten abgeschieden wurden. Die Beschichtung besteht aus einem amorphen Natriumeisen(III)-phosphat nicht genau definierter Zusammensetzung.

Tabelle 3.3.8: Ergebnisse der XPS-Analyse einiger im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  hergestellten Beschichtungen

Substrat	Natrium[Atom%]	Eisen [Atom%]	Phosphor [Atom%]
4-118	2.5	6.1	6.4
12-118	1.0	4.6	5.9
20-118	2.1	3.5	5.7
25-118	3.8	3.1	9.7

### 3.3.3.5 Korrosionsresistenz der Beschichtungen

Die Korrosionsbeständigkeit der erhaltenen Beschichtungen wurde mit Hilfe des Wechselklimatests (WKT nach VDA 621-415 [36], [37]) untersucht. Die Substrate wurden zuerst einer kathodischen Tauchlackierung mit dem Lack CG 310 (Fa. BASF) unterzogen, mit simuliertem Steinschlag behandelt und ingeritzt und anschließend über einen Zeitraum von 10 Wochen im Wechselklimaschrank belassen (s. Kapitel 2.3). Nach Abschluß der Wechselklimatests wurden die Unterwanderung  $U_d$  und der Kennwert für die Lackhaftung bestimmt (s. Kapitel 2.3). Die Ergebnisse des Wechselklimatests sind in Tabelle 3.3.9 aufgeführt.

Tabelle 3.3.9: Ergebnisse der Wechselklimatets der in Behandlungslösung 118 (s. Tabelle 3.3.6) beschichteten Substrate. Angegeben sind die arithmetischen Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

Substrat	Unterwanderung $U_d$ [mm]	Lackhaftung k
1-118	5.8	9
2-118	5.2	8
3-118	4.3	7
4-118	3.6	7
5-118	6.7	8.5
6-118	6.2	8
7-118	6.4	8
8-118	4.8	5.5
9-118	6.4	7.5
10-118	5.6	6.5
11-118	6.1	5.5
12-118	1.3	4
13-118	7.4	8
14-118	7.5	8.5
15-118	3.2	5
16-118	2.3	5.5
17-118	5.8	9
18-118	4.2	9

Forts. Tabelle 3.3.9: Ergebnisse der Wechselklimatets der in Behandlungslösung 118 (s. Tabelle 3.3.6) beschichteten Substrate. Angegeben sind die arithmetischen Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

Substrat	Unterwanderung $U_d$ [mm]	Lackhaftung $k$
19-118	2.4	7.5
20-118	2.8	8
21-118	5.6	9
22-118	3.6	8.5
23-118	2.8	6.5
24-118	2.4	5.5
25-118	1.0	3

In den Abbildungen 3.3.19 – 3.3.21 sind die Unterwanderungswerte in Abhängigkeit von Behandlungszeit und Aktivierungsparametern graphisch aufgetragen. Die Kurvenanpassung erfolgte nach Least-Squares-Methoden. Generell sinken die Unterwanderungswerte in den Schichten erwartungsgemäß mit steigender Behandlungsdauer, da mit der Behandlungszeit auch die Schichtdicke der aufgetragenen Beschichtung zunimmt. Eine zusätzliche vorgeschaltete Aktivierung erwies sich im Vergleich zu nicht aktivierten Schichten als eher unvorteilhaft, wobei die Tendenz hierbei nicht völlig eindeutig ist. Für Schichten, die mit Aktivierungsbehandlung hergestellt wurden, liegen die Unterwanderungswerte in den Beschichtungslösungen mit einem pH-Wert von 1.7 sowohl bei einer Behandlungstemperatur von 60 °C als auch bei 80 °C höher als die Unterwanderungswerte in den Schichten, die ohne vorherige Aktivierung hergestellt wurden. In den Behandlungslösungen mit einem pH-Wert von 2.5 zeigt sich dagegen eher die umgekehrte Tendenz. In den Abbildungen ist jeweils der Unterwanderungswert eines Standards zum Vergleich eingetragen (Unterwanderung  $U_d = 1.2$ , Lackhaftung  $k = 3.5$ ). Dieser Unterwanderungswert wurde nach dem Wechselklimatetest einer Beschichtung erhalten, die 1 Minute in einer 0.2% Lösung von Fiodine C9112 (Fa. Henkel) bei Raumtemperatur aktiviert und 3 Minuten lang in einer

4.8% Lösung von Granodine 1994 (Fa. Henkel) bei 54 °C und einem pH-Wert von etwa 3.4 beschichtet wurde. Diese Behandlung entspricht einer Standard-Zinkphosphatierung, in der auf dem Substrat eine Mischung von Phosphophyllit [19] und Hopeit [20] abgeschieden wird. Die in den Wechselklimatests erhaltenen Werte für Unterwanderung und Lackhaftung der im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  beschichteten Substrate waren in fast allen Fällen höher als die des Standards. Lediglich die Beschichtung 25-118, die durch einstündige Behandlung in der Borat-Phosphat-Lösung bei einem pH-Wert von 2.5 und einer Temperatur von 80 °C hergestellt wurde, zeigte niedrigere Unterwanderungs- und Lackhaftungswerte und somit eine bessere Korrosionsresistenz als die Beschichtung des Standards.

In Abbildung 3.3.22 sind die Unterwanderungswerte in Abhängigkeit von Behandlungszeit und dem pH-Wert in der Beschichtungslösung graphisch aufgetragen. Alle Substrate wurden im Behandlungsbad 118 bei einer Temperatur von 80 °C ohne Aktivierung beschichtet. Die Erhöhung des pH-Werts im Behandlungsbad führt zu geringerer Unterwanderung im Wechselklimatest. Da durch einen höheren pH-Wert in der Beschichtungslösung größere Schichtdicken auf den Substraten erhalten wurden, war eine solche Tendenz ebenfalls zu erwarten. In Abbildung 3.3.22 ist zum Vergleich ebenfalls der Unterwanderungswert eines wie oben beschriebenen hergestellten Standards eingetragen. Die niedrigsten Unterwanderungs- und Lackhaftungswerte wurden an der Beschichtung von Substrat 25-118 erhalten, diese Werte sind vergleichbar mit denen des Standards.

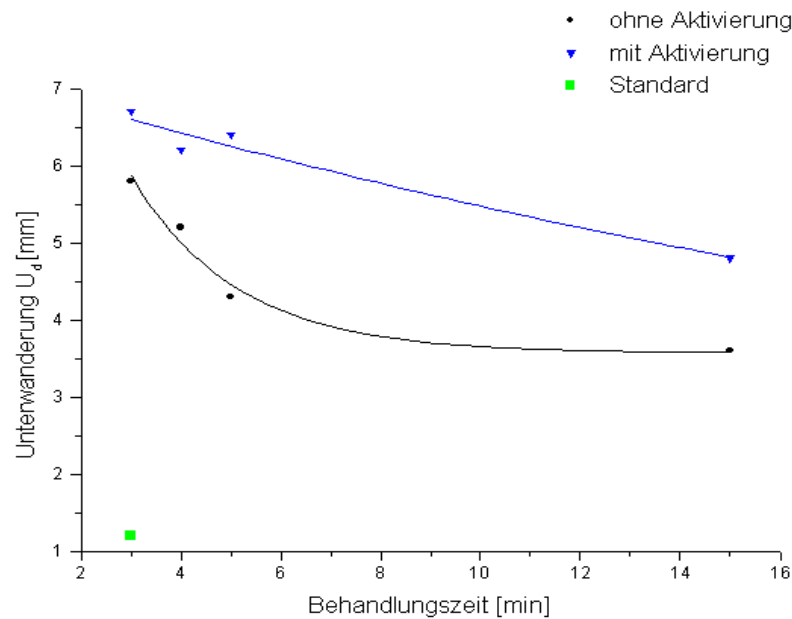


Abbildung 3.3.19: Einfluß von Behandlungszeit und Aktivierung auf die Unterwanderung der Schichten im Wechselklimatetest. Alle Schichten wurden mit Beschichtungslösung 118 bei einer Temperatur von 60 °C und einem pH-Wert von 1.7 im Behandlungsbad hergestellt (s. Tabelle 3.3.6). Zum Vergleich ist die Unterwanderung einer in einem Standardphosphatierungsbad hergestellten Beschichtung (s. Text) eingetragen.

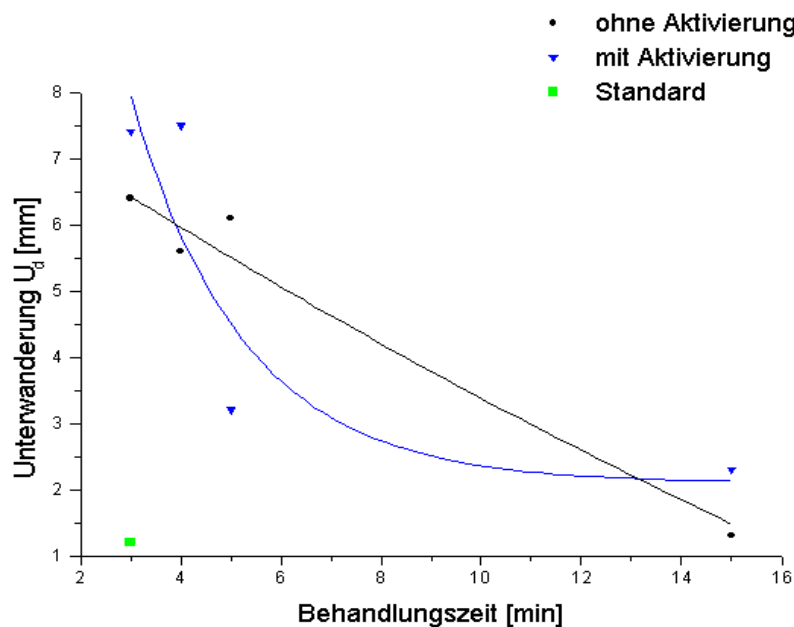


Abbildung 3.3.20: Einfluß von Behandlungszeit und Aktivierung auf die Unterwanderung der Schichten im Wechselklimatetest. Alle Schichten wurden mit Beschichtungslösung 118 bei einer Temperatur von 80 °C und einem pH-Wert von 1.7 im Behandlungsbad hergestellt (s. Tabelle 3.3.6). Als Vergleichswert ist die Unterwanderung einer in einem Standardphosphatierungsbad hergestellten Beschichtung (s. Text) eingetragen.

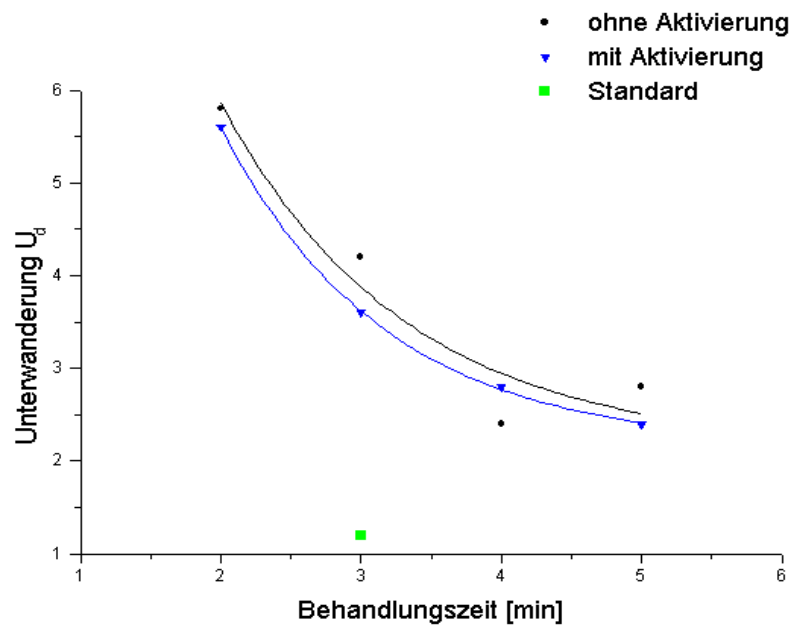


Abbildung 3.3.21: Einfluß von Behandlungszeit und Aktivierung auf die Unterwanderung der Schichten im Wechselklimatest. Alle Schichten wurden mit Beschichtungslösung 118 bei einer Temperatur von 80 °C und einem pH-Wert von 2.5 im Behandlungsbad hergestellt (s. Tabelle 3.3.6). Als Vergleichswert ist die Unterwanderung einer in einem Standardphosphatierungsbad hergestellten Beschichtung (s. Text) eingetragen.

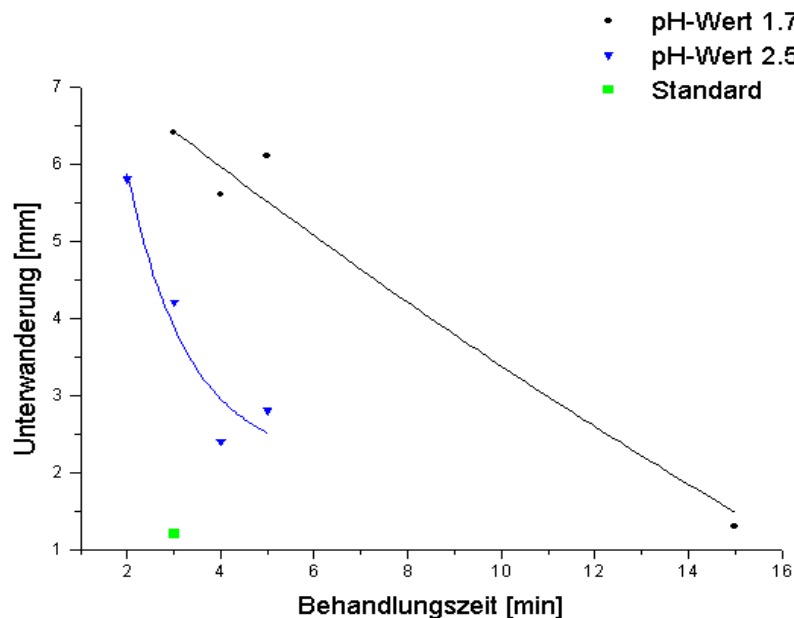


Abbildung 3.3.22: Einfluß von Behandlungszeit und pH-Wert der Behandlungslösung auf die Unterwanderung der Schichten im Wechselklimatest. Alle Schichten wurden mit Beschichtungslösung 118 bei einer Temperatur von 80 °C ohne Aktivierung hergestellt (s. Tabelle 3.3.6). Als Vergleichswert ist die Unterwanderung einer in einem Standardphosphatierungsbad hergestellten Beschichtung (s. Text) eingetragen.

In Abbildung 3.3.23 sind die Unterwanderungswerte in Abhängigkeit von Behandlungszeit und der Temperatur in der Beschichtungslösung aufgetragen. Eine Kurvenanpassung erfolgte nach Least-Squares-Methoden. Alle Schichten wurden im Behandlungsbad 118 bei einer pH-Wert von 1.7 ohne Verwendung einer Aktivierung hergestellt. Eine höhere Behandlungstemperatur führt in der Tendenz zu einer schlechteren Korrosionsresistenz der erzielten Schichten. Lediglich bei einer Behandlungszeit von 15 Minuten liegt die Unterwanderung in den bei 80 °C hergestellten Schichten niedriger. Zum Vergleich enthält Abbildung 3.3.23 ebenfalls den Unterwanderungswert des Standards aus der Zinkphosphatierung.

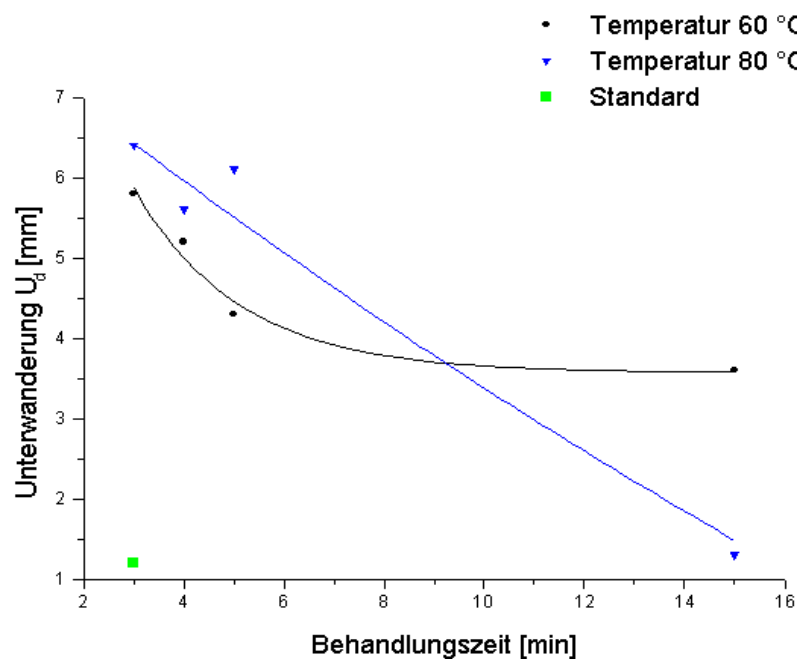


Abbildung 3.3.23: Einfluß von Behandlungszeit und Temperatur der Behandlungslösung auf die Unterwanderung der Schichten im Wechselklimatetest. Alle Schichten wurden mit Beschichtungslösung 118 bei einem pH-Wert von 1.7 ohne Aktivierung hergestellt (s. Tabelle 3.3.6). Zum Vergleich ist der Unterwanderungswert für eine mit einem Standardphosphatierungsbad hergestellte Schicht (s. Text) eingetragen.

### **3.3.4 Versuchsplan zur Beschichtung von Stahlsubstraten in eisenhaltiger Borat-Phosphat-Lösung im Tauchbad**

Um zu klären, ob es möglich ist in eisenhaltiger Borat-Phosphat-Lösung im Tauchbad ein kristallines Borophosphat auf einem Stahlsubstrat abzuscheiden, und um festzustellen unter welchen Bedingungen Schichten mit maximaler Korrosionsresistenz erzeugt werden, wurde ein Versuchsplan erstellt. Im Rahmen dieses Versuchsplans wurden die Zusammensetzung der Beschichtungslösungen in Bezug auf Eisen, Bor, Natrium und Phosphor, die Temperatur und die Behandlungszeit variiert. Der pH-Wert der verwendeten Lösungen variierte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (s. Kapitel 2.6). Der Versuchsplan setzte sich zusammen aus 35 Einzelexperimenten. Als Auswertungsparameter wurden der pH-Wert der Beschichtungslösung, die Schichtdicke sowie die Schichtdicke der Beschichtung, die Unterwanderung sowie die Lackhaftung im Wechselklimatetest herangezogen.

#### **3.3.4.1 Herstellung der Schichten**

In einem 3 l Becherglas wurde jeweils etwa 1 l Wasser vorgelegt. Unter ständigem Rühren wurden  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in je nach Experiment unterschiedlichen Verhältnissen zugegeben, wobei die Mischung langsam erhitzt wurde. In einigen Fällen wurde zusätzlich NaOH zugegeben, um den gewünschten Natriumgehalt in der Lösung zu erreichen. Anschließend wurde mit entionisiertem Wasser auf ein Volumen von 3 l aufgefüllt und den Lösungen wurden jeweils 2 ml Ethanol zugesetzt, um Schaumbildung zu vermeiden. Weiterhin wurde jeder Lösung 0.5 g/l Natriumperboratmonohydrat als Beschleuniger zugesetzt. Die Lösungen wurden über ein Kontaktthermometer auf der gewünschten Reaktionstemperatur gehalten, eine gründliche Durchmischung erfolgte über einen Magnet-rührer. Zu Beginn jedes Experiments wurde der Lösung eine Probe entnommen mit deren Hilfe der pH-Wert der jeweiligen Lösung bei 50 °C bestimmt wurde. In den Experimenten kamen ausschließlich Stahlsubstrate (CRS) zum Einsatz, die vor Beginn der Phosphatierbehandlung 20 min bei einer Temperatur von 65 – 75 °C in einer Lösung von Ridoline 1401 (Fa. Henkel) gereinigt wurden. Im Anschluß an die Reinigung wurden die Substrate in entionisiertem Wasser gespült und in das Behandlungsbad eingetaucht. In diesen Experimenten wurde keine Aktivierung verwendet. Die Behandlung in der Borat-Phosphat-Lösung dauerte zwischen 3 und 16 Minuten



bei einer Temperatur zwischen 50 und 80 °C. Die genauen Zusammensetzungen der Behandlungslösungen sowie die Behandlungsparameter sind in Tabelle 3.3.10 angegeben. Nach Ende der Behandlung in der Borat-Phosphat-Lösung wurden die Substrate in entionisiertem Wasser gespült und anschließend mit Preßluft getrocknet.

Bei der Durchführung der Experimente des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  stellte sich bedingt durch hohe Natriumgehalte (molares Verhältnis von Na : P größer 1) in mehreren Beschichtungslösungen ein pH-Wert größer 7 ein (s. Tabelle 3.3.11). Da eine Umwandlungsbeschichtung durch einen Beizabtrag am Metallsubstrat zustande kommt, ist ein pH-Wert kleiner 5 in der Behandlungslösung eine notwendige Voraussetzung. Alle Metallborat-Metallphosphat-Lösungen, in denen sich pH-Werte zwischen 3 und 5 einstellten, waren hoch viskos, so daß die Durchmischung dieser Lösungen deutlich geringer war als in den Lösungen mit einem pH-Wert kleiner 3. In den Behandlungslösungen, deren pH-Werte größer 3.05 waren, wurde keine lückenlose Beschichtung der Substrate erhalten (s. Tabelle 3.3.11).

Tabelle 3.3.10: Zusammensetzung der Beschichtungslösungen und Behandlungsparameter der Experimente zum Versuchsplan im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$

Exp.	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 85%	NaOH	$\text{H}_2\text{O}$	T	t
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[°C]	[min]
1	267.59	183.53	256.97	1276.10		1875	65	30
2	291.14	399.37	745.56	362.19		1950	50	3
3	278.3	381.75	178.17	1154.04		1950	50	30
4	235.48	176.19	740.08	1544.63		1555	50	30
5	235.48	176.19	1233.47	905.47		1800	80	3
6	235.48	323.02	829.17	1318.27		1650	65	30
7	331.82	227.58	637.29	550.39		2325	80	30
8	256.89	176.19	1055.29	---	33.88	2250	80	3
9	267.59	275.30	214.14	1303.85		1875	65	16
10	235.48	161.51	452.27	1562.39		1650	50	3
11	235.48	242.27	414.58	1586.78		1615	80	3
12	235.48	323.02	829.17	1025.32		1650	50	3
13	256.89	352.39	164.46	1278.32		1800	65	16

Forts. Tabelle 3.3.10: Zusammensetzung der Beschichtungslösungen und Behandlungsparmeter der Experimente zum Versuchsplan im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$

Exp.	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 85%	NaOH	$\text{H}_2\text{O}$	T	t
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[°C]	[min]
14	331.82	227.58	637.29	137.60		2325	50	3
15	235.48	242.26	1092.98	268.53		2125	65	16
16	235.48	176.19	1233.47	1225.05		1800	50	3
17	246.19	506.56	1103.27	---	35.42	1725	65	30
18	235.48	176.19	246.69	1544.63		1765	50	30
19	291.14	399.37	745.56	724.38		1950	80	3
20	331.82	227.58	849.73	---	334.18	2085	50	30
21	235.48	323.02	829.17	439.42		2055	65	16
22	256.89	352.39	164.46	1278.32		1800	80	16
23	256.89	176.19	986.78	1384.84		1800	80	16
24	278.30	286.31	757.21	292.95		1950	80	3
25	246.05	337.70	1103.27	1225.05		1725	80	30
26	267.59	275.30	214.14	1303.85		1875	80	16
27	331.82	227.58	318.65	343.99		2325	50	3
28	308.27	317.15	812.17	---	159.7	2260	80	30
29	308.27	317.15	812.17	---	159.7	2260	65	30
30	278.30	286.31	757.21	663.57		1950	65	16
31	308.27	317.15	812.17	---	159.7	2260	65	16
32	256.89	352.39	657.85	1278.315		1615	50	30
33	278.3	381.75	445.42	1327.15		1950	80	3
34	246.19	337.70	1103.27	918.79		1725	50	16
35	256.89	176.19	493.39	1384.84		1800	80	30

## 3.3.4.2 Morphologie der Schichten

Die erzeugten Beschichtungen wiesen eine matte hellgraue Farbe auf. Nicht in allen Experimenten gelang es, eine Beschichtung auf den Substraten abzuscheiden. Zum Teil waren die Beschichtungen auch lückenhaft (s. Tabelle 3.3.13). Dies konnte bereits mit bloßem Auge festgestellt werden. Die aufgetragenen Schichten wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Sie erschienen inhomogen mit teilweise lamellenartigen und teilweise glatten Bereichen. In Abbildung 3.3.24 und Abbildung 3.3.25 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier beschichteter Substrate als Beispiel dargestellt. Soweit eine geschlossene Schicht erzielt wurde

konnte kein wesentlicher Unterschied in den mit unterschiedlichen Beschichtungsparametern hergestellten Beschichtungen festgestellt werden.

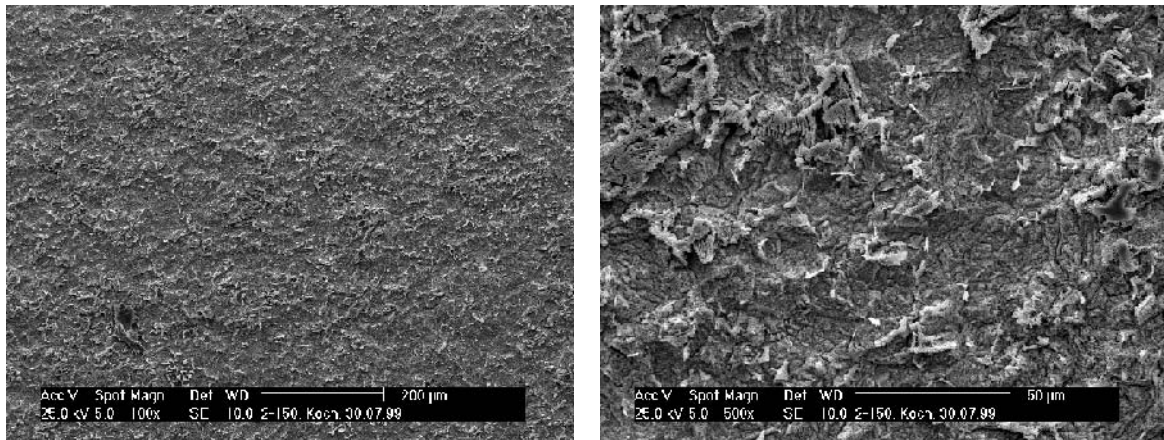


Abbildung 3.3.24: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der beschichteten Oberfläche von Substrat 10 (s. Tabelle 3.3.10).

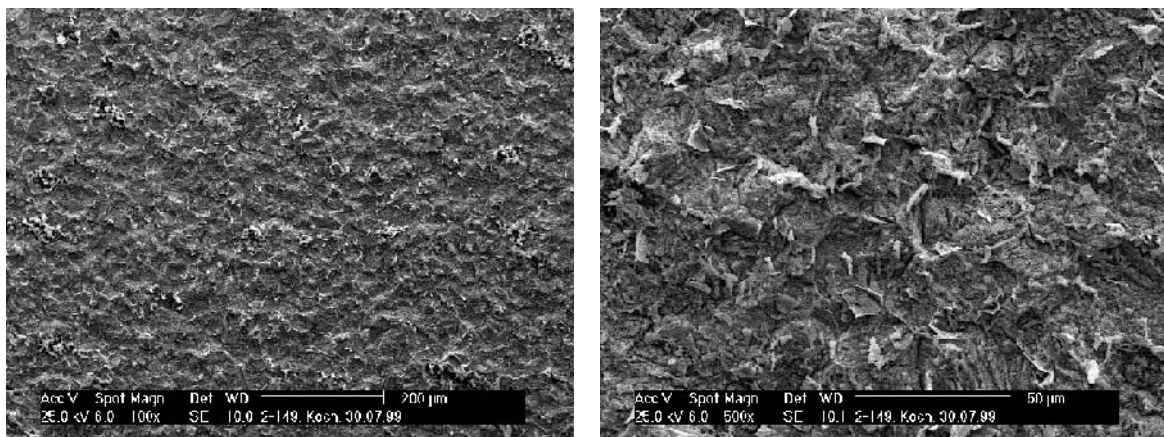


Abbildung 3.3.25: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der beschichteten Oberfläche von Substrat 25 (s. Tabelle 3.3.10).

### 3.3.4.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die aufgetragenen Beschichtungen wurden röntgenographisch untersucht. Dazu wurden aus den beschichteten Substraten kreisförmige Plättchen von 10 mm Durchmesser ausgestanzt. Die Pulverdiffraktogramme der Beschichtungen wurden an einem Theta-Theta-Diffraktometers (Fa. STOE, Co-K $\alpha$ -Strahlung) in Reflexionsgeometrie im Winkelbereich zwischen  $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$  gemessen. In den Diffraktogrammen erwiesen sich alle Beschichtungen als röntgenamorph. Weiterhin wurden Röntgenpulverdiffraktogramme der Präzipitate aus den verschiedenen Behandlungslö-

sungen gemessen. Dazu wurde jeweils nach Ende der Experimente ein Teil des Bodensatzes aus der Behandlungslösung abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Aus den unterschiedlichen Beschichtungslösungen fielen grundsätzlich zwei verschiedene Präzipitate aus. In den Behandlungslösungen, deren pH-Wert kleiner oder gleich 3 war, entstand als hellgrau-violettes Präzipitat phasenreines  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23]. Als Beispiel ist in Abbildung 3.3.26 das Röntgenpulverdiffraktogramm des Präzipitats aus Experiment 10 (s. Tabelle 3.3.10). zu sehen. Lag in den Behandlungslösungen jedoch ein pH-Wert größer 3 vor, so fiel ein graublaues röntgenamorphes Präzipitat aus. Das Diffraktogramm eines amorphen Präzipitats aus Experiment 2 (s. Tabelle 3.3.10) ist in Abbildung 3.3.27 zu sehen.

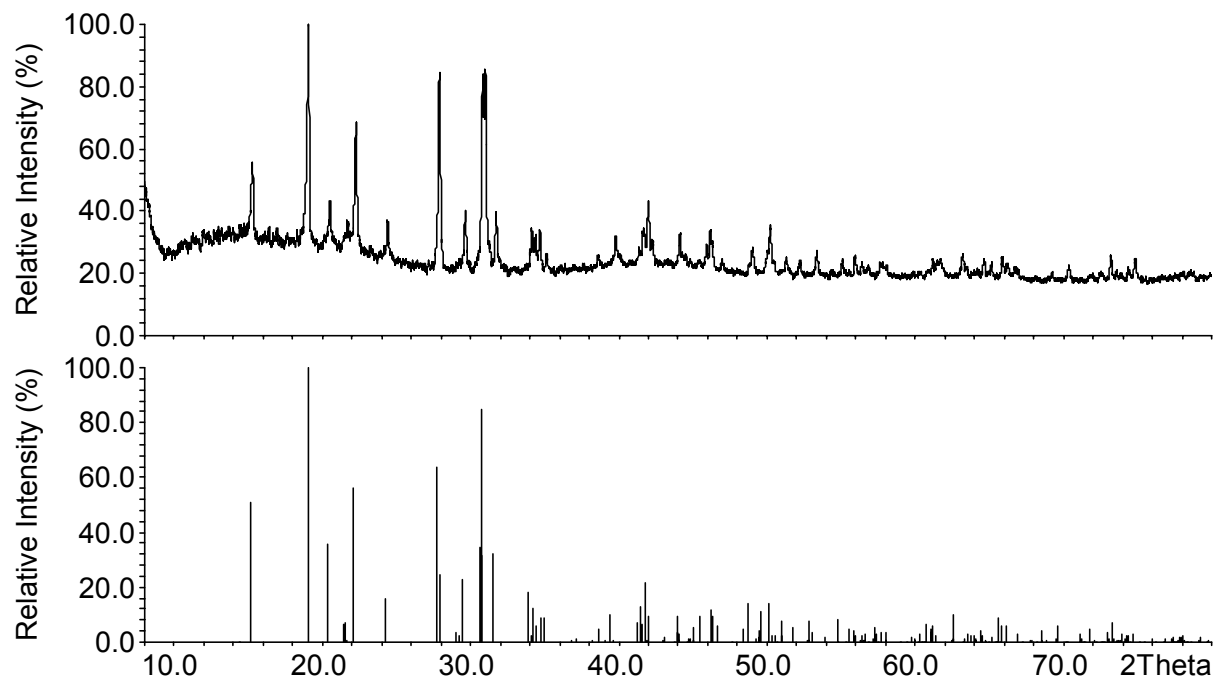


Abbildung 3.3.26: Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) des Präzipitats aus Experiment 10 (s. Tabelle 3.3.10) des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ , verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23].

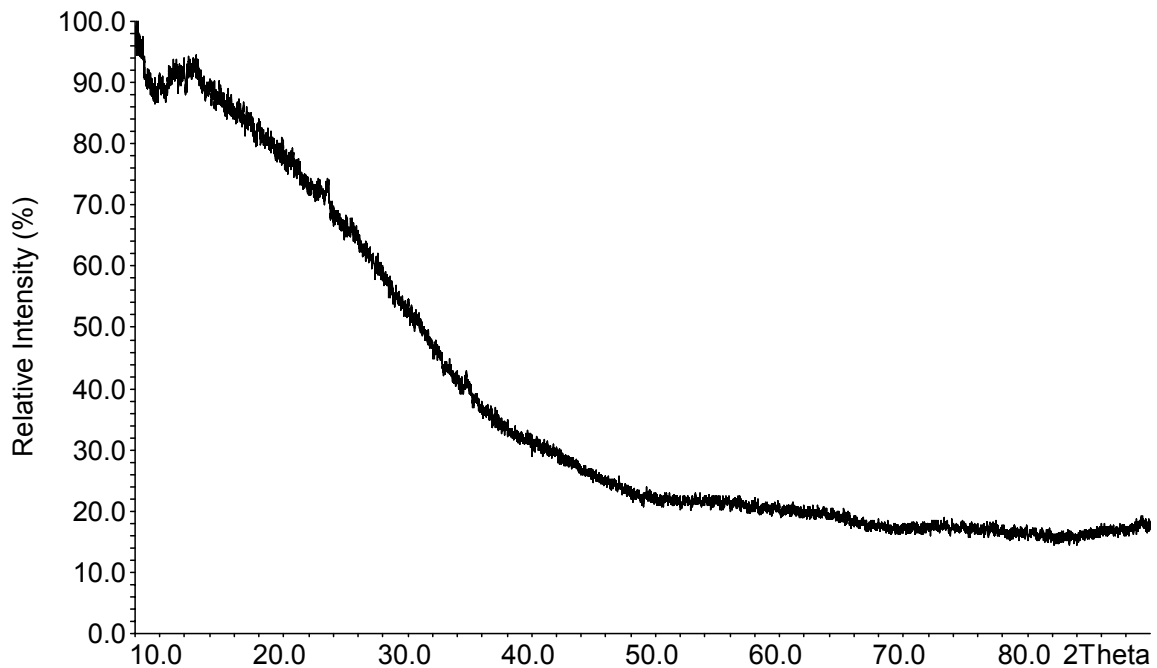


Abbildung 3.3.27: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung) des Präzipitats aus Experiment 2 (s. Tabelle 3.3.10) des Versuchsplans im System Na<sub>2</sub>O – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

#### 3.3.4.4 Bestimmung der Schichtdicken und der Schichtzusammensetzung

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde an jeweils 4 verschiedenen Stellen auf der Oberfläche der beschichteten Substrate ein Kalottenschliff angefertigt. Die Schichtdickenbestimmung war nur an Substraten mit lückenloser Beschichtung möglich. Unter dem Lichtmikroskop im Dunkelfeld wurden Bilder dieser Kalottenschliffe mit hundertfacher Vergrößerung erstellt und über ein Grafikprogramm (MICROGRAFX DESIGNER 7.1) ausgewertet. Aus den erhaltenen Ergebnissen für die Schichtdicken wurde jeweils der arithmetische Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung sind in Tabelle 3.3.11 aufgeführt.

Tabelle 3.3.11: Schichtdicken und Behandlungsparameter der behandelten Substrate des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Die Elementanteile sind jeweils im molaren Verhältnis zu Eisen (Fe-Anteil wurde auf 1 normiert) angegeben.

Exp.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	pH-Wert	B-Anteil	Na-Anteil	P-Anteil	Schichtdicke [m <sup>-6</sup> ]
1	65	30	0.67	2	4	13	8.23
2	50	3	5.06	4	10	7	0
3	50	30	0.97	4	4	7	7.57
4	50	30	1.10	2	10	19	7.54
5	80	3	3.05	2	16	16	0
6	65	30	1.53	4	13	19	9.4
7	80	30	3.05	2	7	7	9.08
8	80	3	10.13	2	16	7	0
9	65	16	0.63	3	4	13	7.58
10	50	3	0.64	2	7	19	4.97
11	80	3	0.61	3	7	19	6.27
12	50	3	2.05	4	13	16	0
13	65	16	0.95	4	4	13	8.61
14	50	3	6.13	2	7	4	0
15	65	16	3.31	3	16	10	0
16	50	3	2.16	2	16	19	0
17	65	30	10.47	3	16	7	0
18	50	30	0.47	2	4	16	7.93
19	80	3	2.93	4	10	10	0
20	50	30	11.78	2	16	4	0
21	65	16	6.08	4	13	10	0
22	80	16	0.95	4	4	13	6.81
23	80	16	1.89	2	13	19	7.60
24	80	3	6.08	3	10	7	0
25	80	30	2.08	4	16	19	9.71
26	80	16	0.68	3	4	13	7.93

Forts. Tabelle 3.3.11: Schichtdicken und Behandlungsparameter der behandelten Substrate des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3$ . Die Elementanteile sind jeweils im molaren Verhältnis zu Eisen (Fe-Anteil wurde auf 1 normiert) angegeben.

Exp.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	pH-Wert	B-Anteil	Na-Anteil	P-Anteil	Schichtdicke [m <sup>-6</sup> ]
27	50	3	3.12	2	4	4	0
28	80	30	10.32	3	13	4	0
29	65	30	10.31	3	13	4	0
30	65	16	3.14	3	10	10	0
31	65	16	10.27	3	13	4	0
32	50	30	1.35	4	10	16	7.74
33	80	3	1.31	4	7	10	5.18
34	50	16	2.99	4	16	16	4.68
35	80	30	0.91	2	7	16	9.57

Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung wurden jeweils zwei Substrate in mehrere Streifen geschnitten und 30 min in einem 250 ml Becherglas in 200 ml halbkonzentrierter HCl lang belassen. Die Beschichtungen konnten mit dieser Behandlung aufgelöst werden, das Substratmetall (niedriglegierter Stahl) wurde ebenfalls angegriffen. Die Elementgehalte der erhaltenen Lösungen wurden mit ICP-AES-Analyse bestimmt. Bor konnte in keiner Lösung nachgewiesen werden. In allen Beschichtungen wurden Eisen, Natrium und Phosphor nachgewiesen. Das molare Verhältnis von Na : P in den Schichten schwankte zwischen etwa 1 : 1.5 und 1 : 6. Die chemische Analyse ergab, daß die erhaltenen Beschichtungen aus amorphem Natriumeisenphosphat nicht genau definierter Zusammensetzung bestanden.

### 3.3.4.5 Korrosionsresistenz der Schichten

Zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der erzeugten Schichten wurde ein Wechselklimatest nach VDA 621-415 [36], [37] durchgeführt. Dabei wurden die Substrate zuerst einer kathodischen Tauchlackierung mit dem Lack CG 310 (Fa. BASF) unterzogen, mit simuliertem Steinschlag behandelt, eingeritzt (s. Kapitel 2.3) und anschließend 10 Wochen im Wechselklimaschrank belassen. Zum Vergleich wurden

Standards, die mit einer in der Automobilindustrie gebräuchlichen Zinkphosphatierung behandelt wurden (s. Kapitel 3.3.3.5) ebenfalls dem Wechselklimatest unterzogen. Nach Abschluß der Wechselklimatests wurden die Unterwanderung  $U_d$  und der Kennwert für die Lackhaftung  $k$  bestimmt. Die Ergebnisse des Wechselklimatests sind in Tabelle 3.3.12 in einer Übersicht mit allen Behandlungsparametern angegeben.

Tabelle 3.3.12: Wechselklimatest-Ergebnisse der Substrate des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3$ . Für Unterwanderung und Lackhaftung sind die arithmetischen Mittelwerte aus Doppelbestimmungen angegeben. Die Elementanteile sind im molaren Verhältnis zum Eisengehalt der Beschichtungslösung (Fe-Anteil wurde auf 1 normiert) angegeben.

Exp.	T [°C]	Dauer [min]	B-Anteil	Na-Anteil	P-Anteil	Unterwanderung [mm]	Lackhaftung [0-9]
1	65	30	2	4	13	1.0	4.5
2	50	3	4	10	7	3.1	8
3	50	30	4	4	7	1.4	4
4	50	30	2	10	19	1.3	4
5	80	3	2	16	16	2.2	6.5
6	65	30	4	13	19	2.0	4
7	80	30	2	7	7	4.1	9
8	80	3	2	16	7	6.4	9
9	65	16	3	4	13	1.1	4.5
10	50	3	2	7	19	1.5	5
11	80	3	3	7	19	3.6	5
12	50	3	4	13	16	2.8	7.5
13	65	16	4	4	13	1.2	5
14	50	3	2	7	4	3.9	8
15	65	16	3	16	10	4.9	8
16	50	3	2	16	19	3.8	7.5
17	65	30	3	16	7	4.1	8.5
18	50	30	2	4	16	1.2	4



Forts. Tabelle 3.3.12: Wechselklimatest-Ergebnisse der Substrate des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Für Unterwanderung und Lackhaftung sind die arithmetischen Mittelwerte aus Doppelbestimmungen angegeben.

Exp.	T [°C]	Dauer [min]	B-Anteil	Na-Anteil	P-Anteil	Unterwanderung [mm]	Lackhaftung [0-9]
19	80	3	4	10	10	4.2	7
20	50	30	2	16	4	8.0	9
21	65	16	4	13	10	5.6	9
22	80	16	4	4	13	1.8	4.5
23	80	16	2	13	19	0.8	3.5
24	80	3	3	10	7	5.3	9
25	80	30	4	16	19	0.8	3.5
26	80	16	3	4	13	1.6	4.5
27	50	3	2	4	4	3.1	8
28	80	30	3	13	4	4.7	9
29	65	30	3	13	4	6.2	9
30	65	16	3	10	10	2.9	7.5
31	65	16	3	13	4	7.1	9
32	50	30	4	10	16	1.0	4.5
33	80	3	4	7	10	1.4	3.5
34	50	16	4	16	16	2.4	5
35	80	30	2	7	16	1.6	4

Eine graphische Auftragung der Ergebnisse ist durch die Vielzahl an Parametern nur bedingt möglich. Die Abbildungen 3.3.28 – 3.3.30 zeigen den Einfluß von pH-Wert und Behandlungsdauer auf die Korrosionsresistenz der Schichten bei jeweils gleicher Behandlungstemperatur und unter Vernachlässigung der unterschiedlichen Zusammensetzungen der Beschichtungslösungen. Die Unterwanderungswerte der Experimente 1, 9, 12, 18 und 23 sind ebenso gut bzw. etwas besser als die Unterwanderungswerte der Beschichtungen, die mit einer Standard-Zinkphosphatierung erhalten wurden ( $U_d = 1.2$ ).

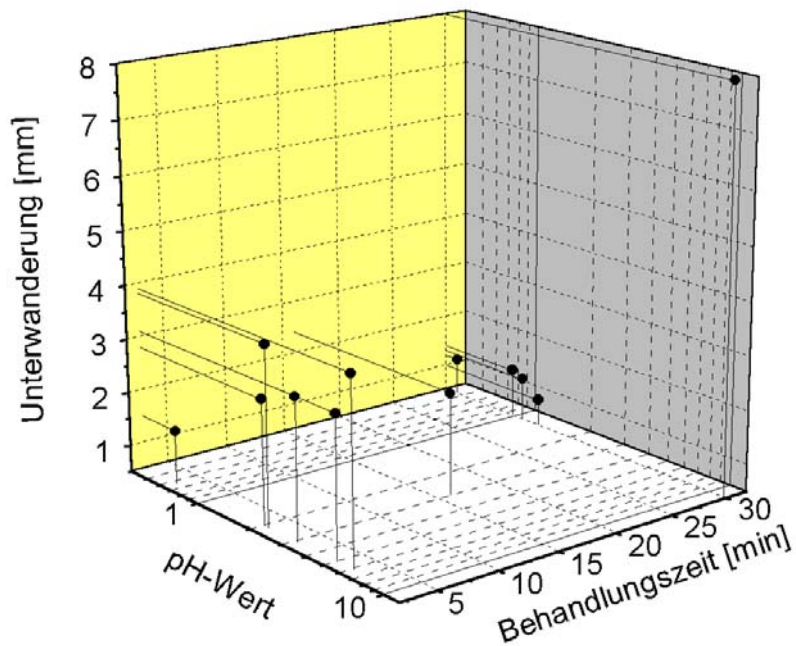


Abbildung 3.3.28: Einfluß von pH-Wert und Behandlungszeit auf die Unterwanderung der im Versuchsplan des Systems  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  bei 50 °C hergestellten Schichten (s. Tabelle 3.3.10) unter Vernachlässigung der verschiedenen Lösungszusammensetzungen.

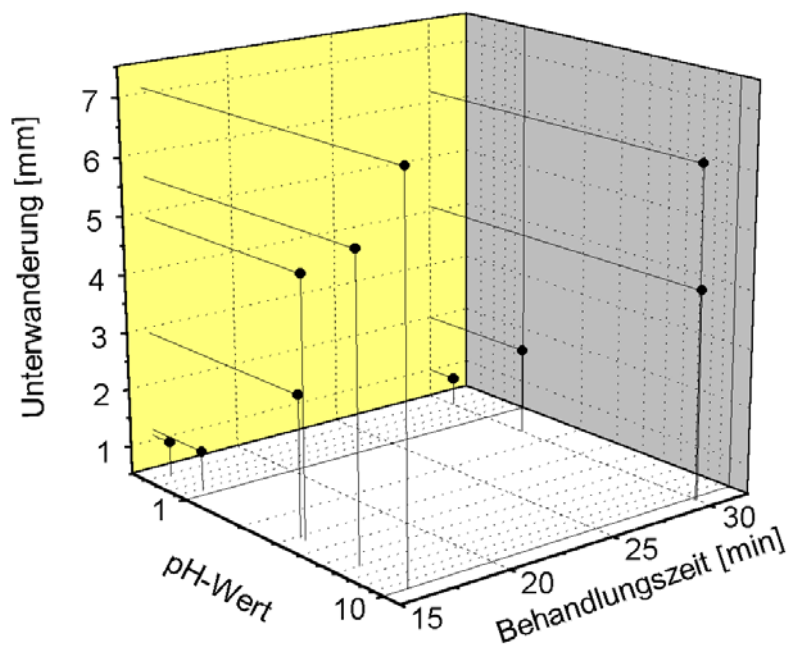


Abbildung 3.3.29 Einfluß von pH-Wert und Behandlungszeit auf die Unterwanderung der im Versuchsplan des Systems  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  bei 65 °C hergestellten Schichten (s. Tabelle 3.3.10) unter Vernachlässigung der verschiedenen Lösungszusammensetzungen.

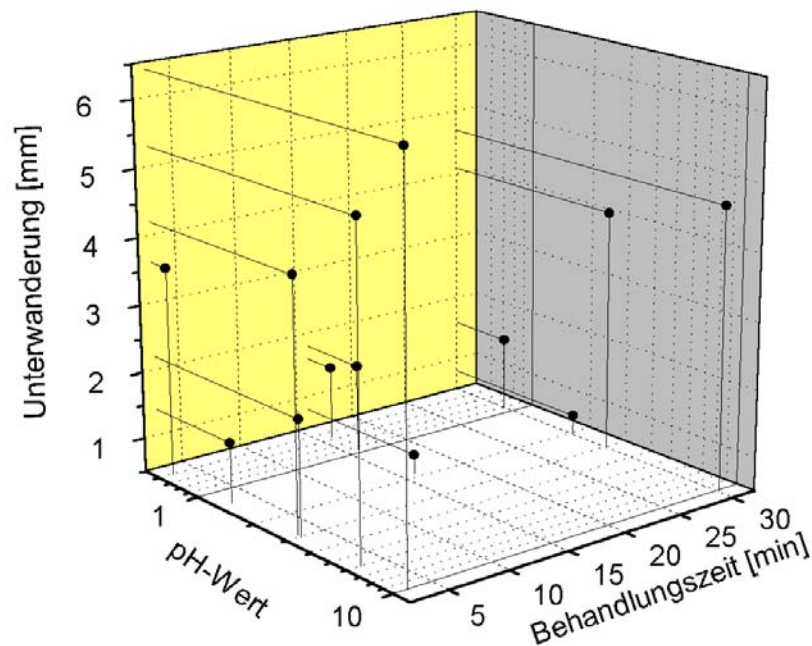


Abbildung 3.3.30: Einfluß von pH-Wert und Behandlungszeit auf die Unterwanderung der im Versuchsplan des Systems  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  bei  $80^\circ\text{C}$  hergestellten Schichten (s. Tabelle 3.3.10) unter Vernachlässigung der verschiedenen Lösungszusammensetzungen.

#### 3.3.4.6 Auswertung des Versuchsplans im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$

Bei der Auswertung der Experimente wurde deutlich, daß eine geschlossene Beschichtung der Substrate nur erzielt werden konnte, wenn die pH-Werte der Beschichtungslösungen kleiner 3.1 waren. In diesen Fällen wurde auch  $\text{Na-Fe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  als Präzipitat aus der Behandlungslösung erhalten. Trotzdem konnte in keinem Fall ein Borophosphat auf den Metallsubstraten identifiziert werden. Die Analyse der erzielten Beschichtungen mit ICP-AES ergab, daß es sich dabei um amorphes Natriumeisen(III)phosphat bzw. um eine Mischung von amorphem Natrium- und amorphem Eisen(III)phosphat handelte. Bor konnte in der quantitativen Analyse mit ICP-AES in keiner Beschichtung nachgewiesen werden. Die quantitative Analyse ergab keine einheitliche Zusammensetzung der auf den Substraten abgeschiedenen Produkte bezüglich Natrium, Eisen und Phosphor (s. Kapitel 3.3.4.4).

Bei der mathematischen Auswertung des Versuchsplans mit Hilfe des Programms APO [P6] wurden als Auswertungsparameter der resultierende pH-Wert der Be-

schichtungslösung, die Schichtdicke sowie die Schichtdicke, die Unterwanderung der Schichten im Wechselklimatest und die Lackhaftung im Wechselklimatest herangezogen. Als Kriterien für ein optimales Ergebnis sollten Unterwanderung und Lackhaftung im Wechselklimatest sowie die Schichtdicke minimiert werden. Weiterhin sollte der pH-Wert gegen 3 gehen und es sollte eine dichte Schicht erreicht werden. Eine Aufstellung der durchgeführten Experimente mit allen Auswertungsparametern ist in Tabelle 3.3.13 angegeben.

Tabelle 3.3.13: Auswertungsparameter des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$

Exp.	Unterwanderung [mm]	Lackhaftung [0-9]	Schichtdicke [m <sup>-6</sup> ]	pH-Wert	Schichtdicke [ja/nein]
1	1.0	4.5	8.23	0.67	ja
2	3.1	8	0	5.06	nein
3	1.4	4	7.57	0.97	ja
4	1.3	4	7.54	1.10	ja
5	2.2	6.5	0	3.05	nein
6	2.0	4	9.4	1.53	ja
7	4.1	9	9.08	3.05	ja
8	6.4	9	0	10.13	nein
9	1.1	4.5	7.58	0.63	ja
10	1.5	5	4.97	0.64	ja
11	3.6	5	6.27	0.61	ja
12	2.8	7.5	0	2.05	nein
13	1.2	5	8.61	0.95	ja
14	3.9	8	0	6.13	nein
15	4.9	8	0	3.31	nein
16	3.8	7.5	0	2.16	nein
17	4.1	8.5	0	10.47	nein
18	1.2	4	7.93	0.47	ja
19	4.2	7	0	2.93	nein
20	8.0	9	0	11.78	nein
21	5.6	9	0	6.08	nein

Forts. Tabelle 3.3.13: Auswertungsparameter des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$

Exp.	Unterwanderung [mm]	Lackhaftung [0-9]	Schichtdicke [m <sup>-6</sup> ]	pH-Wert	Schichtdichte [ja/nein]
22	1.8	4.5	6.81	0.95	ja
23	0.8	3.5	7.6	1.89	ja
24	5.3	9	0	6.08	nein
25	0.8	3.5	9.71	2.08	ja
26	1.6	4.5	7.93	0.68	ja
27	3.1	8	0	3.12	nein
28	4.7	9	0	10.32	nein
29	6.2	9	0	10.31	nein
30	2.9	7.5	0	3.14	nein
31	7.1	9	0	10.27	nein
32	1.0	4.5	7.74	1.35	ja
33	1.4	3.5	5.18	1.31	ja
34	2.4	5	4.68	2.99	nein
35	1.6	4	9.57	0.91	ja

Bei der Auswertung wurden die einzelnen Parameter mit folgenden Anteilen gewichtet:

- Die Unterwanderung im Wechselklimatetest und der pH-Wert der Beschichtungslösung mit 30%.
- Die Lackhaftung im Wechselklimatetest und die Schichtdicke mit 15%.
- Die Schichtdichte mit 10%.

Mit den gegebenen Randbedingungen (s. Kapitel 2.3) und der aufgeführten Gewichtung der Auswertungsparameter ergab sich bei der Auswertung des Versuchsplans das Optimum für die in Tabelle 3.3.14 angegebenen Werte.

Tabelle 3.3.14: Ergebnis der mathematischen Auswertung des Versuchsplans im System  
 $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$

T [°C]	t [min]	B	Na -Anteil	P	U <sub>d</sub> [mm]	k [0-9]	S <sub>d</sub> [m <sup>-6</sup> ]	pH-Wert	Schichtdicke [ja/nein]
50	9.5	2.08	4.0	17.93	0.79	4.68	6.15	1.04	ja

### 3.3.5 Versuchsplan zur Beschichtung von Stahlsubstraten in aluminiumhaltiger Borat-Phosphat-Lösung im Tauchbad

Ein weiterer Versuchsplan zur Beschichtung von Stahlsubstraten in aluminiumhaltigen Borat-Phosphatlösungen wurde erstellt. Damit sollte erneut der Versuch gemacht werden, ein kristallines Borophosphat als Beschichtung eines Stahlsubstrats abzuscheiden. Im Rahmen dieses Versuchsplans wurden die molare Zusammensetzung der Beschichtungslösungen in Bezug auf Aluminium, Bor, Natrium und Phosphor, die Temperatur und die Behandlungszeit variiert (s. Kapitel 2.3). Als Nebenbedingung wurde hierbei festgelegt, daß der Natrium-Anteil der Beschichtungslösung stets kleiner oder gleich dem Phosphor-Anteil sein mußte. Dadurch stellte sich in allen Beschichtungslösungen ein pH-Wert kleiner 5 ein. Der pH-Wert der verwendeten Lösungen variierte auch hier in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der Versuchsplan setzte sich zusammen aus 31 Einzelexperimenten. Als Auswertungsparameter wurden der pH-Wert der Beschichtungslösung, die Schichtdicke sowie die Schichtdicke der Beschichtung und die Unterwanderung sowie die Lackhaftung im Wechselklimatetest ausgewählt.

#### 3.3.5.1 Herstellung der Schichten

In einem 3 l Becherglas wurde jeweils etwa 1 l Wasser vorgelegt. Unter ständigem Rühren wurden  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in je nach Experiment unterschiedlichen Verhältnissen (s. Tabelle 3.3.15) zugegeben, wobei die Mischung langsam erhitzt wurde. In einigen Fällen wurde zusätzlich  $\text{H}_3\text{BO}_3$  zugegeben, um den gewünschten Borgehalt in der Lösung zu erzielen. Nach Zugabe aller Edukte wurde mit entionisiertem Wasser auf ein Volumen von 3 l aufgefüllt. Den Lösungen wurden jeweils 2 ml Ethanol zugesetzt, um Schaumbildung zu vermeiden. Weiterhin wurde jeder Lösung 0.5 g/l Natriumperboratmonohydrat als Beschleuniger zugesetzt. Über ein Kontaktthermometer wurden die Beschichtungsbäder auf der

jeweiligen Reaktionstemperatur gehalten, eine gründliche Durchmischung erfolgte über einen Magnetrührer. Zu Beginn jedes Experiments wurde der Lösung eine Probe zur Bestimmung des pH-Werts entnommen. In den Experimenten kamen ausschließlich Stahlsubstrate (CRS) zum Einsatz, die vor Beginn der Phosphatierbehandlung 20 min bei einer Temperatur von 65 – 75 °C in einer Lösung von Ridoline 1401 (Fa. Henkel) gereinigt wurden. Nach der Reinigung wurden die Substrate in entionisiertem Wasser gespült und in das Behandlungsbad eingetaucht. In den Experimenten wurde keine Aktivierung verwendet. Die Behandlung in der Borat-Phosphat-Lösung dauerte zwischen 3 und 16 Minuten bei einer Temperatur zwischen 50 und 80 °C. Die genauen Zusammensetzungen der Behandlungslösungen sowie die Behandlungsparameter sind in Tabelle 3.3.15 angegeben. Nach dem Ende der Behandlung in der Borat-Phosphat-Lösung wurden die Substrate gründlich in entionisiertem Wasser gespült und anschließend mit Preßluft getrocknet. Nicht in allen Experimenten gelang es eine Beschichtung auf den Substraten abzuscheiden. In den Experimenten in denen sich in der Beschichtungslösung ein pH-Wert von größer als 3 einstellte bildete sich keine Schicht auf dem Metallsubstrat aus. Bei allen anderen Experimenten bildete sich jedoch eine vollständige Beschichtung.

Tabelle 3.3.15: Zusammensetzung der Beschichtungslösungen und Behandlungsparameter des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$

Exp.	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 85%	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	T	t
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[°C]	[min]
1	416.18	249.61	232.99	---		2550	50	3
2	367.22	330.36	359.76	432.76		2250	65	16
3	318.26	381.75	445.42	865.52		1950	50	3
4	367.22	330.36	462.55	720.98		2250	80	30
5	293.78	176.19	822.31	1491.37		1700	65	16
6	293.78	352.39	493.39	1171.79		1800	80	3
7	318.26	381.75	623.59	1327.15		1950	50	30
8	293.78	176.19	1233.47	692.42		1800	65	16
9	318.26	286.31	1024.47	490.46		1950	80	3
10	342.74	308.34	527.65	652.47		2100	80	30
11	293.78	176.19	164.46	1917.47		1800	65	16

Forts. Tabelle 3.3.15: Zusammensetzung der Beschichtungslösungen und Behandlungsparmeter des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$

Exp.	$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 85%	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	T	t
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[°C]	[min]
12	306.02	367.07	599.60	832.24		1875	50	30
13	293.78	352.39	493.39	1491.52		1800	65	3
14	318.26	286.31	1024.47	721.27		1950	50	16
15	318.26	190.88	445.42	980.93		1950	80	30
16	293.78	176.19	822.31	1065.26		1800	50	30
17	293.78	264.29	287.81	1518.00		1800	80	16
18	293.78	176.19	1233.47	692.42	118.26	1800	65	3
19	416.18	499.21	116.49	57.64		2550	65	3
20	318.26	190.88	712.67	807.82		1950	50	16
21	318.26	286.31	1024.47	490.46		1950	80	30
22	318.26	190.88	445.42	1327.14	123.97	1950	50	30
23	367.22	330.36	668.13	233.03		2250	65	16
24	318.26	190.88	534.50	1154.04		1950	80	3
25	342.74	644.12	863.43	807.82		2075	80	30
26	293.78	264.29	287.81	1518.00		1800	65	16
27	293.78	176.19	1233.47	692.42		1800	50	3
28	416.18	249.61	232.99	---		2550	50	16
29	367.22	330.36	668.13	233.03		2250	80	3
30	306.02	367.07	599.60	832.24		1875	65	30
31	318.26	381.75	445.42	1096.33		1950	65	3

### 3.3.5.2 Morphologie der Schichten

Alle erzeugten Beschichtungen wiesen eine matte hellgraue Farbe auf. Die aufgetragenen Schichten wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Morphologie der Schichten glich denen, die sich in eisenhaltiger Metallborat-Metallphosphat-Lösung bildeten. Auch hier war die Beschichtung unregelmäßig mit teilweise lamellenartigen und teilweise glatten Bereichen, wobei die lamellenartig geschichteten Bereiche deutlich überwogen. In Abbildung 3.3.31 und 3.3.32 sind die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zweier beschichteter Substrate als Beispiel



dargestellt. Ein deutlich sichtbarer Unterschied in den mit unterschiedlichen Beschichtungsparametern hergestellten Beschichtungen war nicht zu erkennen.

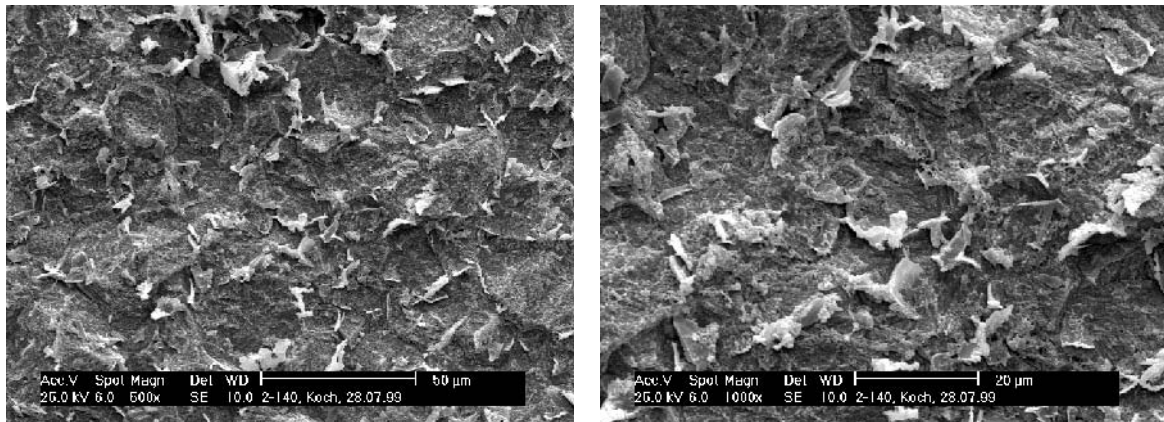


Abbildung 3.3.31: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Oberfläche von Substrat 17 des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  ( $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 0.62$ ,  $t = 16\text{ min}$ ).

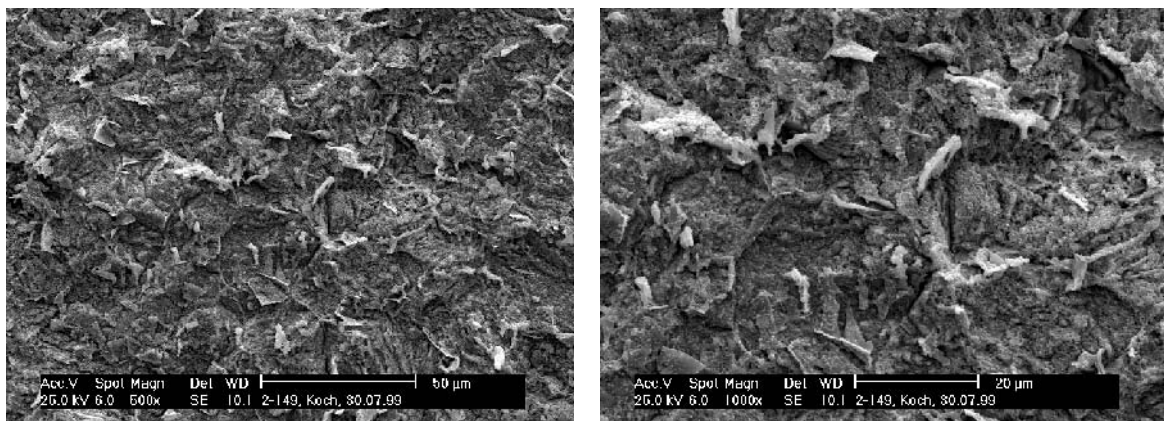


Abbildung 3.3.32: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Oberfläche von Substrat 16 des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  ( $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1.99$ ,  $t = 30\text{ min}$ ).

### 3.3.5.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die erhaltenen Beschichtungen wurden röntgenographisch untersucht. Zur Untersuchung wurden aus den beschichteten Substraten kreisförmige Plättchen von 10 mm Durchmesser ausgestanzt. Röntgenpulverdiffraktogramme der Beschichtungen wurden an einem Theta-Theta-Diffraktometer (Fa. STOE,  $\text{Co-K}_\alpha$ -Strahlung) in Reflexionsgeometrie im Winkelbereich zwischen  $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$  gemessen. Die gemessenen

Diffraktogramme zeigten lediglich dem Substratmaterial (niedriglegierter Stahl) zuzuordnende Reflexe. Die erzeugten Beschichtungen waren demnach ausnahmslos röntgenamorph. Röntgenpulverdiffraktogramme der Präzipitate aus den verschiedenen Behandlungslösungen wurden ebenfalls gemessen. Dazu wurde jeweils nach Ende der Experimente ein Teil des Bodensatzes aus der Behandlungslösung abfiltriert. Dieser wurde mit heißem Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen der Präzipitate ergab sich, daß aus den Beschichtungslösungen grundsätzlich zwei verschiedene Präzipitate ausfielen. Bei einem pH-Wert der Behandlungslösung kleiner oder gleich 3 entstand als Präzipitat  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [51]. Lag in der Beschichtungslösung jedoch ein pH-Wert größer 3 vor, so ergab sich ein röntgenamorphes Präzipitat. In Abbildung 3.3.33 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des Präzipitats aus Experiment 17 (s. Tabelle 3.3.15) zu sehen. Der erhöhte Untergrund im Röntgenpulverdiffraktogramm deutet auf einen amorphen Anteil des Produkts hin.

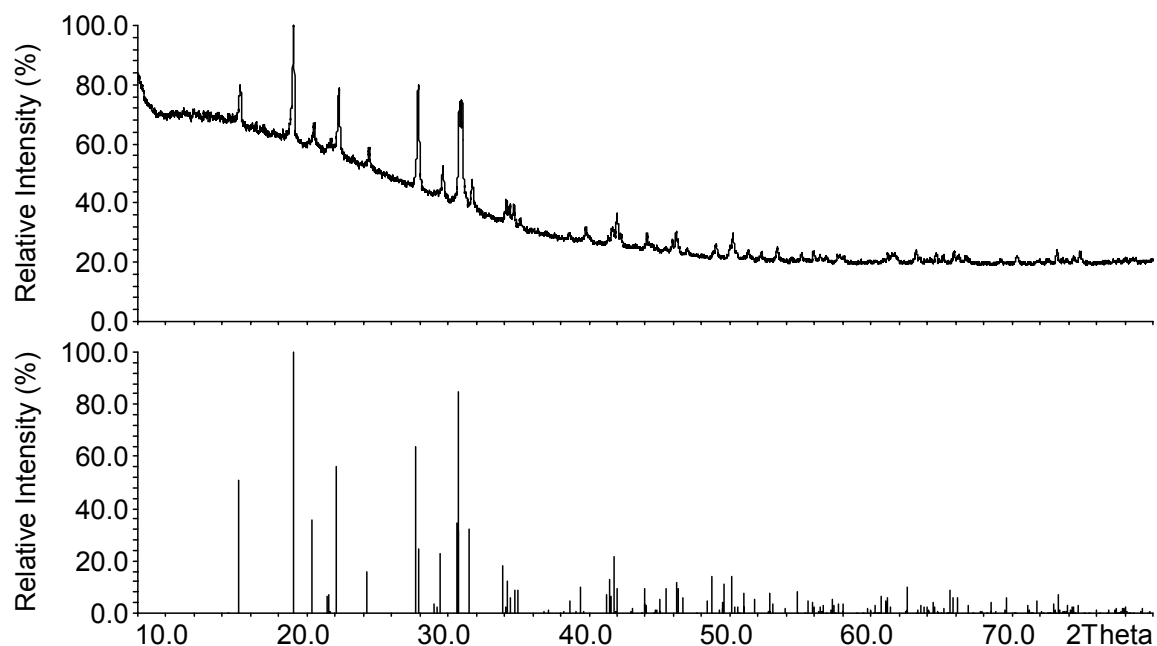


Abbildung 3.3.33: Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) des Präzipitats aus Experiment 17 (s. Tabelle 3.3.15) des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ , verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [51] (unten).

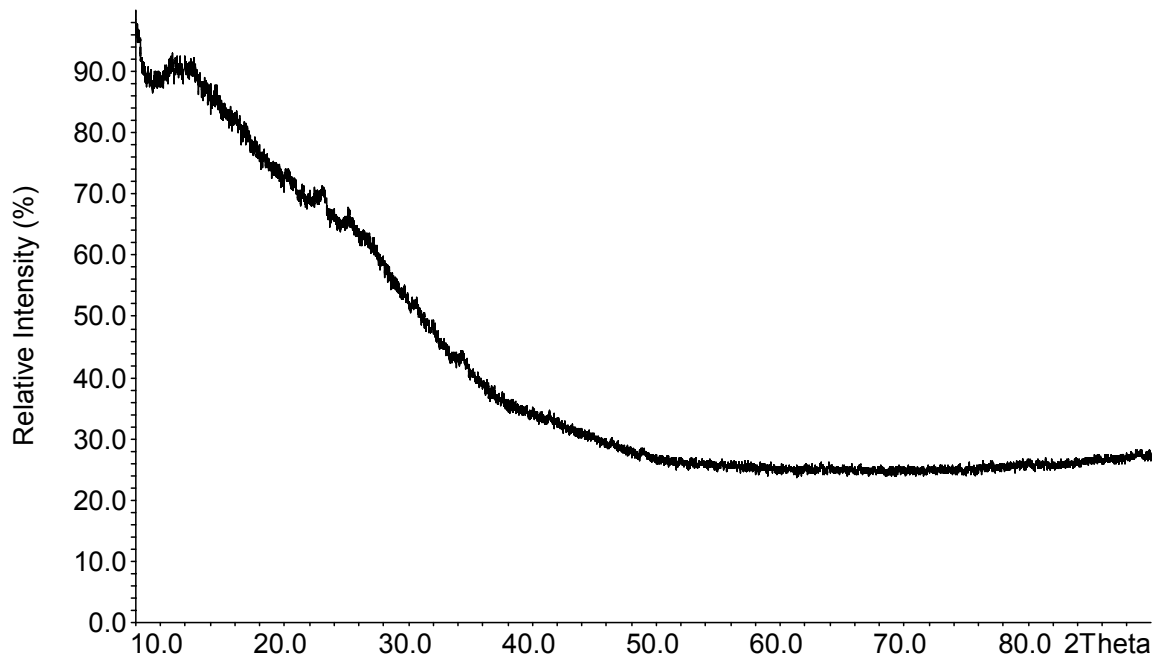


Abbildung 3.3.34: Röntgenpulverdiffraktogramm (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung) des Präzipitats aus Experiment 1 (s. Tabelle 3.3.15) des Versuchsplans im System Na<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Das erhaltene Produkt erwies sich als röntgenamorph.

### 3.3.5.4 Bestimmung der Schichtdicken und der Schichtzusammensetzung

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Kalottenschliff an jeweils 4 verschiedenen Stellen auf der Oberfläche der beschichteten Substrate angefertigt. Unter dem Lichtmikroskop im Dunkelfeld wurden Bilder dieser Kalottenschliffe mit hundertfacher Vergrößerung aufgenommen und mittels eines Grafikprogramms (MICROGRAFX DESIGNER 7.1) ausgewertet. Aus den erhaltenen Ergebnissen für die Schichtdicken wurde jeweils der arithmetische Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung sind in Tabelle 3.3.16 aufgeführt.

Tabelle 3.3.16: Schichtdicken und Behandlungsparameter der behandelten Substrate des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Die Elementanteile sind jeweils im Molverhältnis zu Aluminium (Al-Anteil wurde auf 1 normiert) angegeben.

Exp.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	pH-Wert	B-Anteil	Na-Anteil	P-Anteil	Schichtdicke [m <sup>-6</sup> ]
1	50	3	3.81	2	3	4	0
2	65	16	2.48	3	5	8	7.84
3	50	3	2.42	4	7	13	4.76
4	80	30	2.03	3	6	11	7.44
5	65	16	1.49	2	11	19	5.32
6	80	3	1.51	4	8	14	5.38
7	50	30	1.30	4	9	15	4.91
8	65	16	3.41	2	16	17	0
9	80	3	3.97	3	13	13	0
10	80	30	2.26	3	7	8	6.98
11	65	16	0.26	2	3	19	5.63
12	50	30	1.99	4	9	14	6.54
13	65	3	1.11	4	8	17	5.11
14	50	16	2.89	3	13	15	5.32
15	80	30	1.36	2	6	11	7.04
16	50	30	1.99	2	11	15	5.44
17	80	16	0.62	3	5	19	6.06
18	65	3	3.31	4	16	17	0
19	65	3	4.08	4	3	4	0
20	50	16	2.18	2	9	11	6.89
21	80	30	3.98	3	13	13	0
22	50	30	1.05	4	6	14	5.32
23	65	16	4.59	3	8	8	0
24	80	3	1.34	2	7	13	4.97
25	80	30	2.65	4	11	11	8.16
26	65	16	0.65	3	5	19	5.49

Forts. Tabelle 3.3.16: Schichtdicken und Behandlungsparameter der behandelten Substrate des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Die Elementanteile sind jeweils im Molverhältnis zu Aluminium (Al-Anteil wurde auf 1 normiert) angegeben.

Exp.	Temperatur [°C]	Dauer [min]	pH-Wert	B-Anteil	Na-Anteil	P-Anteil	Schichtdicke [m <sup>-6</sup> ]
27	50	3	3.44	2	16	17	0
28	50	16	3.80	2	3	4	0
29	80	3	4.61	3	8	8	0
30	65	30	1.99	4	9	14	6.71
31	65	3	1.41	4	7	15	4.58

Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung wurden jeweils zwei Substrate in mehrere Streifen geschnitten und in einem 250 ml Becherglas 30 min in 200 ml halbkonzentrierter HCl behandelt. Die Beschichtungen konnten mit dieser Behandlung aufgelöst werden, das Substratmetall (niedriglegierter Stahl) wurde dabei ebenfalls angegriffen. Eine ICP-AES-Analyse der erhaltenen Lösungen wurde durchgeführt. Bor konnte in keiner Lösung nachgewiesen werden. In allen Beschichtungen wurden Aluminium, Eisen, Natrium und Phosphor nachgewiesen. Die Analyse lieferte keine eindeutigen Verhältnisse für die Zusammensetzung der Beschichtungen. Das Verhältnis von Na : P in den Schichten schwankte zwischen etwa 1 : 2.9 und 1 : 6.3. Es ergab sich außerdem ein Verhältnis von Na : Al im Bereich von 1 : 2.3 bis 1 : 5.9 und ein Verhältnis von Al : P im Verhältnis von 1 : 1.3 bis 1 : 2.7. Die Beschichtungen scheinen demnach aus einem amorphen Natriumaluminiumphosphat bzw. aus einer Mischung von amorphem Aluminium- und Natriumphosphat von nicht genau definierter Zusammensetzung zu bestehen.

### 3.3.5.5 Korrosionsresistenz der Schichten

Zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der erzeugten Schichten wurde ein Wechselklimatest nach VDA 621-415 durchgeführt [36], [37]. Hierzu wurden die Substrate zuerst mit einer kathodischen Tauchlackierung (CG 310, Fa. BASF) versehen, eingeritzt und mit simuliertem Steinschlag behandelt (s. Kapitel 2.3). Danach wurden die Substrate über einen Zeitraum von 10 Wochen einem Wechselklimatest unterzo-

gen. Zum Vergleich wurden Standards, die mit einer in der Automobilindustrie gebräuchlichen Zinkphosphatierung behandelt wurden (s. Kapitel 3.3.3.5) ebenfalls dem Wechselklimatest ausgesetzt. Nach Abschluß der Behandlung wurde der abgelöste Lack auf den Substraten mit Hilfe eines Spatels entfernt. Die Unterwanderung  $U_d$  und der Kennwert für die Lackhaftung  $k$  der Beschichtungen wurden bestimmt. Die Ergebnisse des Wechselklimatests sind in Tabelle 3.3.17 in einer Übersicht mit allen Behandlungsparametern angegeben.

Tabelle 3.3.17: Wechselklimatest-Ergebnisse der Experimente des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Für Unterwanderung und Lackhaftung sind die arithmetischen Mittelwerte aus Doppelbestimmungen angegeben. Die Elementanteile sind im Molverhältnis zum Aluminiumgehalt der Beschichtungslösung (Al-Anteil wurde auf 1 normiert) angegeben.

Exp.	T [°C]	Dauer [min]	B-Anteil	Na-Anteil	P-Anteil	Unterwanderung [mm]	Lackhaftung [0-9]
1	50	3	2	3	4	3	9
2	65	16	3	5	8	1	5.5
3	50	3	4	7	13	2.3	7.5
4	80	30	3	6	11	2.2	7
5	65	16	2	11	19	1.8	7
6	80	3	4	8	14	1.3	5.5
7	50	30	4	9	15	1.3	5.5
8	65	16	2	16	17	1.9	6.5
9	80	3	3	13	13	1.6	5.5
10	80	30	3	7	8	1.3	4
11	65	16	2	3	19	1.4	7.5
12	50	30	4	9	14	1.2	5
13	65	3	4	8	17	2	8
14	50	16	3	13	15	1.8	6
15	80	30	2	6	11	1.2	6
16	50	30	2	11	15	1.3	5.5

Forts. Tabelle 3.3.17: Wechselklimatetest-Ergebnisse der Experimente des Versuchsplans im System  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$ . Für Unterwanderung und Lackhaftung sind die arithmetischen Mittelwerte aus Doppelbestimmungen angegeben. Die Elementanteile sind im Molverhältnis zum Aluminiumgehalt der Beschichtungslösung (Al-Anteil wurde auf 1 normiert) angegeben.

Exp.	T [°C]	Dauer [min]	B-Anteil	Na-Anteil	P-Anteil	Unterwanderung [mm]	Lackhaftung [0-9]
17	80	16	3	5	19	1.2	5.5
18	65	3	4	16	17	3.7	8.5
19	65	3	4	3	4	4.7	9
20	50	16	2	9	11	2.2	8
21	80	30	3	13	13	3.3	8
22	50	30	4	6	14	1.7	6
23	65	16	3	8	8	2.9	8
24	80	3	2	7	13	1.3	5.5
25	80	30	4	11	11	1.3	3.5
26	65	16	3	5	19	1.2	6.5
27	50	3	2	16	17	4.9	9
28	50	16	2	3	4	5.8	9
29	80	3	3	8	8	2.3	8.5
30	65	30	4	9	14	0.9	4
31	65	3	4	7	15	1.4	5

Eine graphische Auftragung der Ergebnisse ist durch die Vielzahl an Parametern nur bedingt möglich. In den Abbildungen 3.3.35 – 3.3.37 ist der Einfluß von pH-Wert und Behandlungsdauer auf die Korrosionsresistenz der Schichten bei jeweils gleicher Behandlungstemperatur und unter Vernachlässigung der unterschiedlichen Zusammensetzungen der Beschichtungslösungen dargestellt.

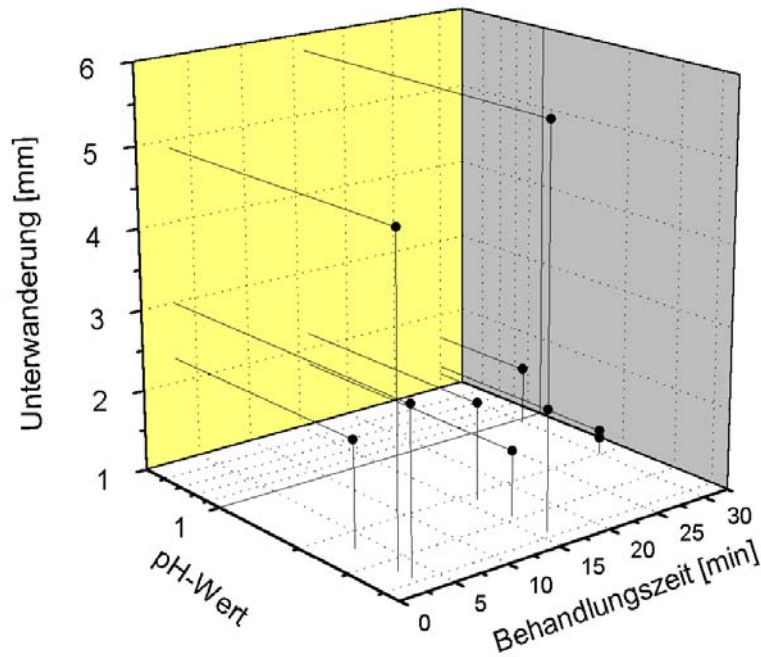


Abbildung 3.3.35: Einfluß von pH-Wert und Behandlungszeit auf die Unterwanderung der im Versuchsplan des Systems  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  bei 50 °C hergestellten Schichten (s. Tabelle 3.3.15) unter Vernachlässigung der verschiedenen Lösungszusammensetzungen.

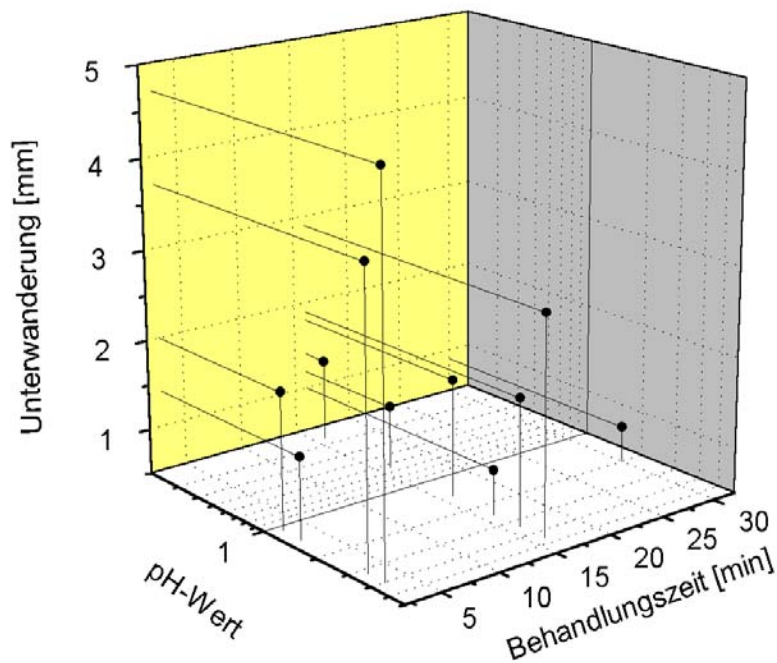


Abbildung 3.3.36: Einfluß von pH-Wert und Behandlungszeit auf die Unterwanderung der im Versuchsplan des Systems  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  bei 65 °C hergestellten Schichten (s. Tabelle 3.3.15) unter Vernachlässigung der verschiedenen Lösungszusammensetzungen.



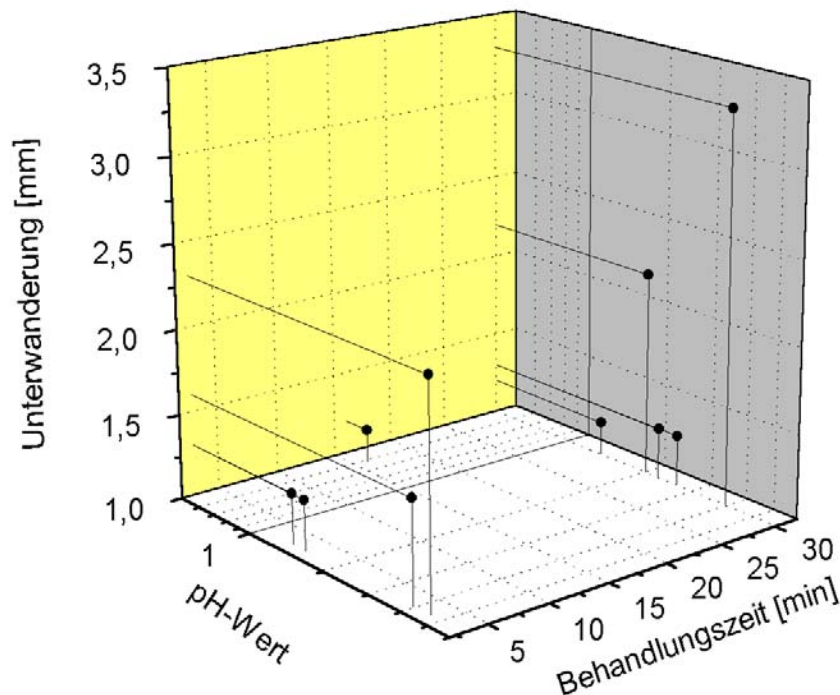


Abbildung 3.3.37: Einfluß von pH-Wert und Behandlungszeit auf die Unterwanderung der im Versuchsplan des Systems  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  bei 80 °C hergestellten Schichten (s. Tabelle 3.3.15) unter Vernachlässigung der verschiedenen Lösungszusammensetzungen.

Die ebenfalls im Wechselklimatetest behandelten Standards wurden mit einer einminütigen Aktivierung mit einer 3 g/l Lösung von Fixodine C9112 bei Raumtemperatur und anschließend 3 min lang mit einer 4.8% Lösung von Granodine 1994 (Fa. Henkel) bei 54 °C behandelt (pH 3.33). Für die Standardbeschichtung ergab sich ein Unterwanderungswert ( $U_d$ ) von 1.2 und ein Kennwert für die Lackhaftung ( $k$ ) von 3.5.

Im Rahmen der Experimente wurden für mehrere erhaltene Beschichtungen sehr gute Unterwanderungswerte erhalten ( $U_d \leq 1.2$ ). Allerdings wurde gleichzeitig nur in einem der Experimente eine gute Lackhaftung erzielt ( $k \leq 4$ ). Die erhaltenen Beschichtungen zeigten in den Unterwanderungswerten generell eine vergleichsweise gute Korrosionsresistenz ( $U_d \leq 2.2$ ). Die besten Beschichtungen, die in den Experimenten 2 und 30 erhalten wurden, lagen mit Unterwanderungswerten von 1.0 und 0.9 unter dem Wert des Standards aus der Zinkphosphatierung ( $U_d = 1.2$ ). Die Ergebnisse für die Lackhaftung waren dagegen im Vergleich zu den Werten aus der Standardzinkphosphatierung nicht ganz so günstig. Im besten Fall lag der Kennwert

für die Lackhaftung bei 3.5 dieser wurde in Experiment 25 erreicht. Alle anderen Beschichtungen erzielten einen schlechteren Wert. Die Beschichtungen, die bezüglich der Korrosionsresistenz am besten abschnitten, wurden bei Behandlungstemperaturen von 65 bis 80 °C, Behandlungszeiten zwischen 16 und 30 min und pH-Werten zwischen 0.6 und 2.5 erzeugt. Die Zusammensetzung der für diese Experimente verwendeten Beschichtungslösungen variierte stark (s. Tabelle 3.3.15).

### **3.3.5.6 Auswertung des Versuchsplans im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$**

Auf eine mathematische Auswertung des Versuchsplans wurde verzichtet, da in keinem Experiment eine kristalline Borophosphatbeschichtung erzeugt wurde.

Bei der Auswertung der Experimente wurde wiederum deutlich, daß nur bei pH-Werten kleiner 3 eine geschlossene Beschichtung der Substrate erzielt werden konnte. In den Experimenten fiel häufig  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  als Bodensatz in der Behandlungslösung aus, dennoch konnte auch in diesen Experimenten kein Borophosphat auf den Metallsubstraten abgeschieden werden. Die Analyse der erzielten Beschichtungen mit ICP-AES ergab, daß es sich dabei um amorphes Natriumaluminiumphosphat bzw. um eine Mischung von amorphem Natrium- und amorphem Aluminiumphosphat handelte. Die quantitative Analyse ergab keine einheitliche Zusammensetzung der auf den Substraten abgeschiedenen Produkte.

### **3.3.6 Experimente zur Beschichtung von verzinkten Stahlsubstraten in zinkhaltigen Borat-Phosphat-Lösungen ohne Konvektion in Laborflaschen**

In ein Becherglas wurden 0.63 g ZnO, 2.95 g Borax, 1.0 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 5.59 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eingewogen (Molverhältnis Zn : B : P = 1 : 4 : 7). Die Mischung wurde mit 10 ml Wasser unter Rühren erhitzt, bis sich die Edukte gelöst hatten. Als Beschleuniger wurde 0.04 g  $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Es entstand eine klare Lösung mit einem pH-Wert von 2. Die Lösung wurde in eine Laborflasche überführt. Zwei mit Ridoline 1401 (Fa. Henkel) und Aceton gereinigte verzinkte Stahlbleche (EG) mit 10 mm Durchmesser wurden im Teflon-Einsatz der Laborflasche befestigt und in die Lösung eingetaucht. Anschließend wurde die Mischung zur Reaktion 14 h im Trockenschrank bei 60 °C belassen. Nach der Reaktion war in der Lösung ein weißes Präzipitat zu sehen, auf den Substraten hatte sich ein flockiger Niederschlag gebildet. Die auf der Oberfläche der Substrate gebildete Schicht fiel beim Entnehmen der

Substrate aus der Lösung ab. Das Präzipitat aus der Behandlungslösung wurde abfiltriert und mit heißem entmineralisiertem Wasser gewaschen. Im Röntgenpulverdiffraktogramm konnte die entstandene Verbindung als  $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$  [54] identifiziert werden.

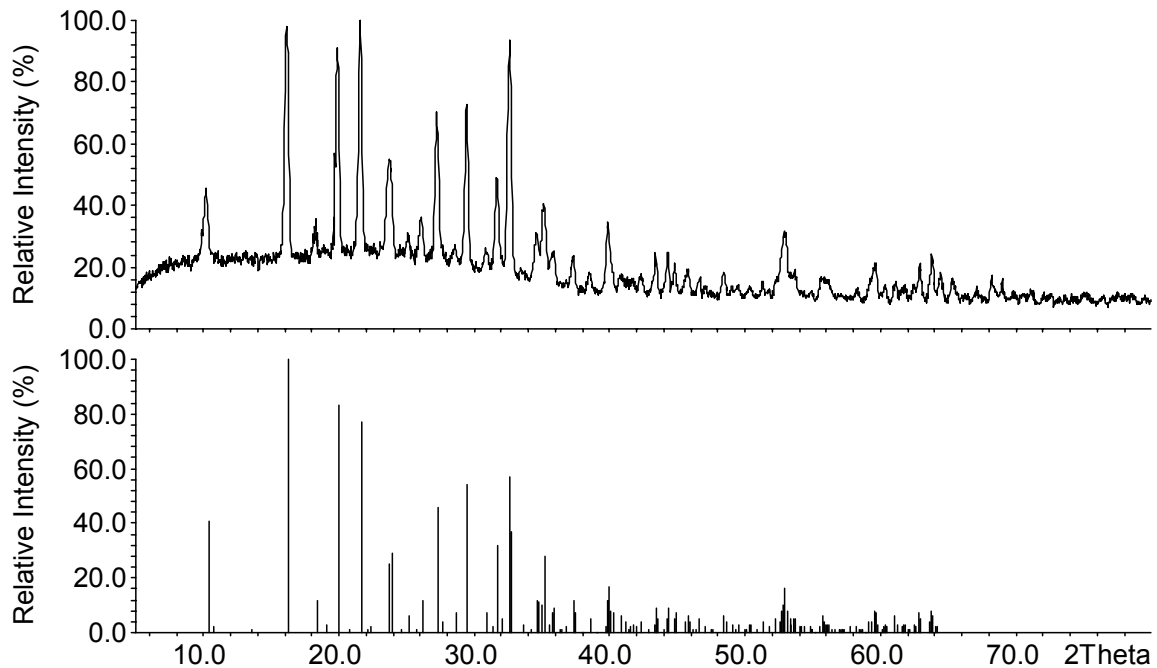


Abbildung 3.3.38: Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) des Präzipitats aus der Lösung zur Beschichtung von verzinktem Stahlblech verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm der Verbindung von  $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$  [59].

Ein weiteres Experiment mit der selben Edukteinwaage wurde durchgeführt, wobei die Lösung mit 10% Natronlauge auf einen pH-Wert von 3 eingestellt wurde. Wiederum wurden zwei verzinkte Stahlsubstrate 14 h lang in der entstandenen Lösung behandelt. Auch in diesem Fall wurde keine Beschichtung des Substrats erhalten, es hatte sich wiederum ein lose Schicht an der Oberfläche des Substrats gebildet, die sich beim Entnehmen der Substrate aus der Lösung ablöste. Die verzinkte Oberfläche des Substrats wurde bei den niedrigen pH-Werten (2-3) in der Beschichtungslösung zu stark angegriffen, so daß sie sich völlig auflöste. Als Präzipitat aus der Behandlungslösung entstand wiederum  $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$  [59].

### 3.3.7 Experimente zur Beschichtung von Aluminiumsubstraten in aluminium-haltigen Borat-Phosphat-Lösungen ohne Konvektion in Laborflaschen

In ein Becherglas wurden 2.12 g  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , 2.54 g Borax und 5.76 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molares Verhältnis von Al : B : P gleich 1 : 4 : 7.5) eingewogen. Nach Zugabe von 0.04 g  $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Beschleuniger zusammen mit 10 ml Wasser und dem Auflösen der Edukte unter Erhitzen ergab sich eine klare Lösung mit einem pH-Wert von 1.4. Diese wurde in eine Laborflasche überführt und in die Lösung wurden zwei Aluminiumsubstrate eingetaucht, die 5 min mit einer Lösung von 2.5% Ridoline 1250i (Fa. Henkel) bei 60 °C gereinigt worden waren. Das Reaktionsgemisch wurde 14 h im Trockenschrank auf 60 °C erhitzt. Nach Ende des Experiments wurden die Aluminiumsubstrate der Mischung entnommen. Die Substrate waren merklich dünner geworden und wiesen keinerlei Beschichtung auf. In der Lösung war ein weißes körniges Produkt entstanden, das im Röntgenpulverdiffraktogramm als  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [51] identifiziert wurde.

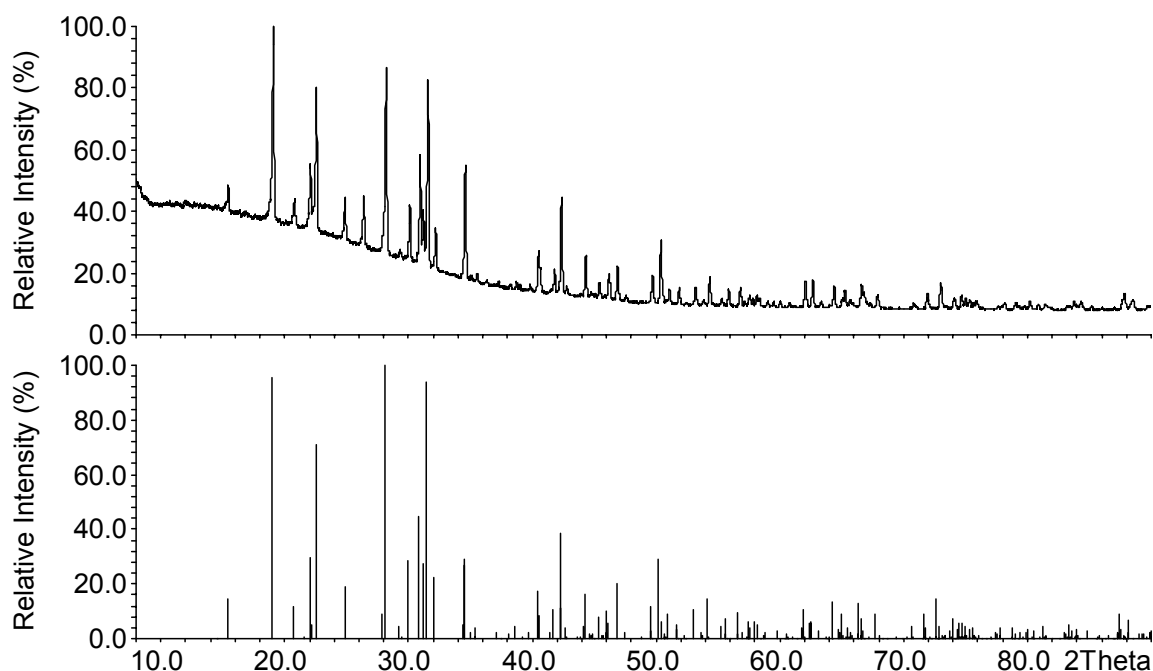


Abbildung 3.3.39: Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung) des Produkts aus der Syntheselösung verglichen mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [51] (oben, rot) und Si (unten, rot als Standard).

Es wurde eine Wiederholung des Experiments durchgeführt wobei der pH-Wert mit 10% NaOH auf 3 eingestellt wurde. Auch diesmal führte die Reaktion bei 60 °C im Trockenofen (14 h) nicht zu einer Beschichtung auf den Aluminiumsubstraten. In der Lösung fiel als Präzipitat wiederum  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [51] aus.

## 4 Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 Strukturchemische Einordnung der dargestellten Aluminiumborophosphat-Verbindungen

#### 4.1.1 $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$

Mit  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  wurde das erste kristalline Aluminiumborophosphat dargestellt. In der Anionenteilstruktur von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  liegen dreikernige oligomere Anionen der Formel  $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$  vor (Abbildung 4.1.1). Solche trimeren Baugruppen aus zwei Phosphat- und einem Borat-Tetraeder treten häufig als Anionen in Borophosphaten auf. So findet man die Einheit  $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$  auch in den Verbindungen  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] und  $\text{Mg}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [60]. Analoge dreikernige Tetraeder-Baugruppen, in denen keine Protonierung der terminalen Sauerstoffeinheiten vorliegt, werden in den Kristallstrukturen von  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_6[(\text{VO})_2\text{BP}_2\text{O}_{10}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  [61] und  $\text{A}_{18}[\{(\text{VO})_2\text{BP}_2\text{O}_{10}\}_6] \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ ) [62] ausgebildet.

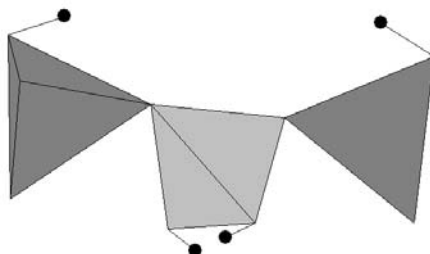


Abbildung 4.1.1: Oligomere dreikernige Einheit  $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$  in der Kristallstruktur von  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [51]. Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; schwarze Kugeln: Protonen.

Die Verknüpfung der Borophosphat-Anionen zu einem dreidimensionalen Raumverband erfolgt über Aluminium-Koordinationsoktaeder und liegt auch in den Kristallstrukturen von  $\text{Mg}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [60],  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] und  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_4]$  [23] vor.

#### 4.1.2 $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ und $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Die Kristallstrukturen von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  und  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  enthalten oligomere Anionen in Form eindimensional unendlich ausgedehnter Vierer-Einfach-Ketten. In den Anionen  $^{1}_{\infty}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]^{3-}$  liegen alternierende eckenverknüpfte Borat- und Phosphat-Tetraedereinheiten vor. Die beiden terminalen Sauerstoffatome der Borat-Tetraeder werden durch Protonen abgesättigt (Abbildung 4.1.2). Analoge Baueinheiten liegen in der Kristallstruktur von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  [47] vor. Ein zu Verbindung  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  isotypes Eisenborophosphat ist bisher nicht bekannt.

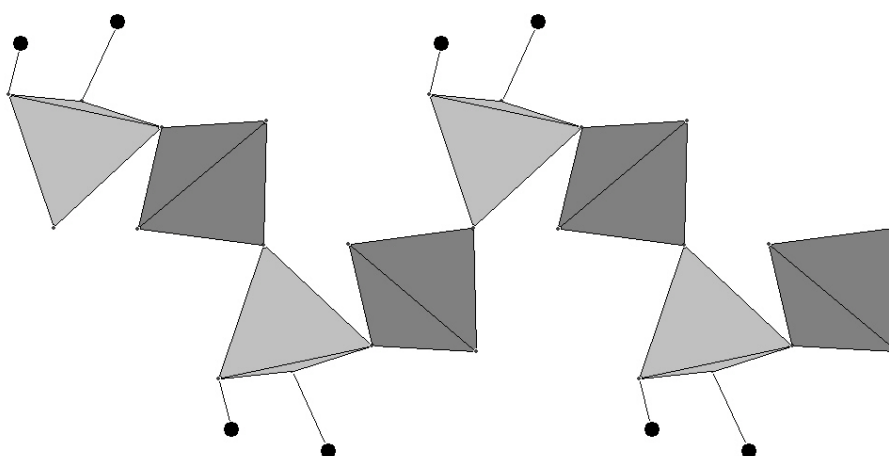


Abbildung 4.1.2: Eindimensional unendliches Kettenanion aus alternierenden eckenverknüpften Borat- und Phosphat-Tetraedern in der Kristallstruktur von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ . Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; schwarze Kugeln: Protonen.

In den Kristallstrukturen von  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  und  $\text{Al}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  werden die Kettenanionen über Aluminium-Koordinationsoktaeder zu gewellten Schichten verknüpft. Ein dreidimensionaler Raumverband wird durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken erreicht.

#### 4.1.3 $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$

Die Kristallstruktur von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  enthält ebenfalls eindimensional unendliche Tetraederketten-Anionen aus alternierenden Borat- und Phosphat-Tetraedern. In den Anionen wird eine einfach offenverzweigte Vierer-Einfach-Tetraederkette (Abbildung

4.1.3) ausgebildet. Die gleiche Anionenteilstruktur ist auch in den isotypen Kristallstrukturen von  $\text{CsFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  [56],  $\text{RbFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  [62] und  $\text{RbV}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  [63] realisiert.

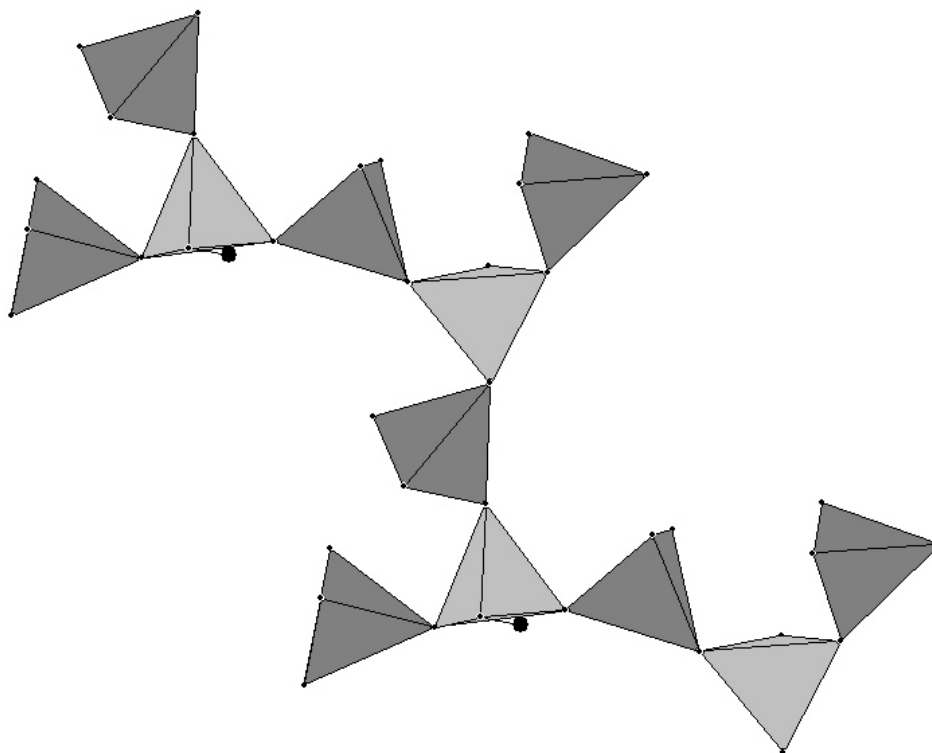


Abbildung 4.1.3: Einfach offen verzweigte Vierer-Einfach-Tetraederketten aus der Kristallstruktur von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ . Hellgrau: Borat-Tetraeder; dunkelgrau: Phosphat-Tetraeder; schwarze Kugeln: Protonen.

Die nicht verbrückende Sauerstoff-Position der Borat-Tetraeder wird durch ein Proton abgesättigt. Das Proton der OH-Gruppe bildet in der Kristallstruktur von  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  keine Wasserstoff-Brückenbindung aus.

## 4.2 Synthese von Borophosphaten unter nicht hydrothermalen Bedingungen

Die Darstellung von Borophosphaten gelang unter nicht hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen kleiner  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , pH-Werten größer 2, geringeren Konzentrationen in den Syntheselösungen und unter Normaldruck. Im Rahmen der in der Arbeit durchgeführten Experimente konnten Borophosphate bei Temperaturen von bis zu  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , pH-Werten von bis zu 3 und Verdünnungsfaktoren von bis zu 2.2 (entspricht 2.2facher Wassermenge in der Syntheselösung) dargestellt werden.



Die Verbindungen  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22],  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23],  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [51],  $\text{NaAl}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  sowie  $\text{NaAl}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  wurden bei Temperaturen von 50 bzw. 60 °C und pH-Werten von 0.5 bis 3 dargestellt.

Die niedrigste Temperatur, bei der in den Experimenten eine Darstellung von Borophosphaten gelang, betrug 50 °C. Experimente zur Durchführung einer Synthese bei Raumtemperatur und 40 °C erwiesen sich als erfolglos. Da in den relativ konzentrierten Syntheselösungen bei Temperaturen von weniger als 50 °C Borsäure ausfällt, ist zu vermuten, daß eine Verarmung der Lösung an Borat eine Darstellung der Borophosphate bei diesen Temperaturen verhindert.

Weiterhin gelang die Synthese der Borophosphate  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22],  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [23] und  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [51] bei pH-Werten zwischen 0.5 und 3. Wurde ein pH-Wert von 3 überschritten, so ergaben sich als Produkte je nach Lösungszusammensetzung und –konzentration entweder amorphe oder kristalline Metallphosphate sowie  $\text{BPO}_4$ . In zinkhaltiger Lösung fielen unter diesen Bedingungen als Produkte  $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$  [59] und  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Hopeit) [19] an, während in eisenhaltiger Lösung Strengit ( $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [64], [65] Vivianit,  $(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O})$  [65], [66] oder amorphes Eisenphosphat [67] gebildet wurde. In einigen Experimenten mit aluminiumhaltiger Lösung bei pH-Werten größer 3 wurde stets amorphes Aluminiumphosphat gebildet.

Weitere Experimente beschäftigten sich mit der Bildung von Zinkborophosphaten in Abhängigkeit von der Konzentration in der Syntheselösung. Die ursprünglich zur Hydrothermalsynthese von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22] verwendeten Syntheselösungen enthielten 7.7 mmol Zink, 30.8 mmol Borat, 61.6 mmol Phosphat und 10 ml Wasser. Die Bildung von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [22] war bei einer Verdünnung der Lösung bis zu einem Faktor von etwa 2.2 (Zugabe der 2.2fachen Wassermenge zu den Edukten) möglich, dies entsprach einer Reduktion der Eduktkonzentrationen in der Lösung um etwa 42%. In einer höher verdünnten Syntheselösung entstand bei pH-Werten von weniger als 3 entweder  $\text{BPO}_4$  [46] oder kein Reaktionsprodukt. In verdünnten Syntheselösungen, deren pH-Wert größer als 3 war, entstanden als Pro-

dukte  $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$  [59],  $\text{BPO}_4$  [46], Hopeit [19] oder ein Gemisch dieser Verbindungen.

### **4.3 Beschichtung von metallischen Substraten in Metallborat-Metallphosphat-Lösungen**

#### **4.3.1 Beschichtung von Metallsubstraten in Metallborat-Metallphosphat-Lösungen ohne Konvektion**

Durch eine Behandlung von Stahlsubstraten in Metallborat-Metallphosphat-Lösungen im pH-Bereich von 0.5 bis 3, bei Reaktionstemperaturen von 50 bis 80 °C wurden geschlossene Beschichtungen auf den eingesetzten Stahlsubstraten abgeschieden. In den Experimenten wurden zink-, eisen und aluminiumhaltige Lösungen eingesetzt. Die Behandlung von Aluminium- und Zink-Substraten mit entsprechenden Metallborat-Metallphosphat-Lösungen ergab keine Beschichtungen auf den Substratoberflächen.

Die entstandenen Beschichtungen bestanden zum Teil aus amorphen und zum Teil aus kristallinen Metallphosphaten. Die kristallinen Reaktionsprodukte konnten in den Röntgenpulverdiffraktogrammen identifiziert werden. Als kristalline Metallphosphate wurden demnach Phosphophyllit, Hopeit und Natriumhydrogenzinkphosphat abgeschieden. Die amorphen Beschichtungen bestanden aus amorphen Eisen- bzw. Natriumeisenphosphaten oder aus Aluminium- bzw. Natriumaluminiumphosphaten von nicht genau definierter Zusammensetzung. Durch Zugabe von Bleicarbonat zu den Metallphosphat-Metallborat-Lösungen gelang es, kristallines  $\text{NaFe}_{0.2-0.4}\text{Zn}_{0.6-0.8}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  auf Stahlsubstraten abzuscheiden.

Die kristallinen Beschichtungen wiesen eine regelmäßige Morphologie auf während die amorphen Schichten inhomogene Morphologie mit teils lamellenartiger teils glatter Oberflächenbeschaffenheit zeigten.

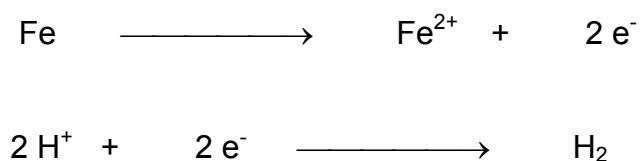
### **4.3.2 Beschichtung von Stahlsubstraten in Metallborat-Metallphosphat-Lösung mit Konvektion im Tauchbad**

Durch eine Behandlung von Stahlsubstraten in Metallborat-Metallphosphat-Lösungen im pH-Bereich von 0.5 bis 3, bei Reaktionstemperaturen von 50 bis 80 °C und Behandlungszeiten zwischen 2 Minuten und mehreren Stunden wurden geschlossene Beschichtungen auf der Oberfläche der Substrate erzielt. Es wurden zink-, eisen und aluminiumhaltige Beschichtungslösungen eingesetzt. In einigen Experimenten wurden die verwendeten Substrate vor der Behandlung in den in Metallborat-Metallphosphat-Lösungen in Anlehnung an die Zinkphosphatierung mit einer sogenannten 'Aktivierung' behandelt. Dabei handelte es sich um eine kolloide Titanphosphat-Suspension. Die genaue Wirkungsweise einer solchen Aktivierung ist bisher nicht geklärt [30]-[33]. In den Behandlungslösungen wurden als Beschleuniger Hydroxylaminsulfonsäure bzw. Natriumperboratmonohydrat eingesetzt.

Die entstandenen Beschichtungen wiesen eine inhomogene Morphologie mit teils glatten, teils lamellenartig geschichteten Bereichen mit unterschiedlicher räumlicher Orientierung auf. Röntgenographische Untersuchungen der Beschichtungen zeigten, daß alle auf diese Weise gebildeten Schichten amorph waren. Die Schichtdicken der abgeschiedenen Substanzen bewegten sich im Bereich von etwa 4 bis 12 µm. Durch die Verwendung der Aktivierung wurden die Schichtgewichte bzw. Schichtdicken der abgeschiedenen Beschichtungen, im Vergleich zu einer Behandlung der Substrate ohne Aktivierung erhöht.

Die quantitative Analyse der in Metallborat-Metallphosphat-Lösungen mit Konvektion im Tauchbad gebildeten Beschichtungen zeigte, daß es sich bei den auf den Metalloberflächen abgeschiedenen Substanzen um amorphe Metallphosphate handelte. In den Beschichtungslösungen mit einem pH-Wert kleiner 3 wurden als Präzipitate kristalline Borophosphate erhalten, bei höheren pH-Werten in den Lösungen fielen als Präzipitate amorphe Metallphosphate aus. Auf den Substratoberflächen wurden in keinem Fall kristalline Borophosphate ausgebildet. Ein Grund dafür könnte die durch den Beizangriff am Substrat verursachte erhöhte Metallkonzentration in der Lösung in unmittelbarer Nachbarschaft zur Substratoberfläche sein. An dieser Stelle liegt möglicherweise eine zu hohe Metallkonzentration bzw. eine für die Bildung von kristallinen Borophosphaten zu niedrige Borat- bzw. Phosphatkonzentration in der

Lösung vor. Kristalline Borophosphate bilden sich hauptsächlich im phosphatreichen Bereich des Systems  $M_xO_y - B_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$ . Gegen diese Vermutung spricht allerdings die Tatsache, daß auch in Lösungen, die zuerst keinen Metallgehalt (abgesehen von Natrium) aufwiesen, keine kristallinen Borophosphate auf dem Substrat abgeschieden wurden. Daher ist es wahrscheinlicher, daß der erhöhte pH-Wert an der Substratoberfläche eine Rolle spielt. Durch die niedrigen pH-Werte in den Beschichtungslösungen werden die eingesetzten Stahlsubstrate angegriffen (Beizung). Dabei wird Eisen aufgelöst und es entsteht elementarer Wasserstoff an der Substratoberfläche.



Der Lösungsfilm in unmittelbarer Nachbarschaft der Substratoberfläche verarmt durch diese Reaktionen an Wasserstoffionen und der pH-Wert steigt. Borophosphate konnten in allen durchgeführten Experimenten nur bei einem pH-Wert in der Lösung kleiner oder gleich 3 gebildet werden. Dies kann so verstanden werden, daß sich direkt an der Substratoberfläche ein pH-Wert größer 3 einstellt. Dadurch bilden sich auf der Substratoberfläche Metallphosphate. In größerem Abstand zum Substrat liegen in den Metallborat-Metallphosphat-Lösungen dagegen niedrigere pH-Werte vor und daraus resultieren als Präzipitate in den Lösungen kristalline Borophosphate.

Untersuchungen zur Korrosionsresistenz der erhaltenen Schichten wurden mit Hilfe von Wechselklimatests durchgeführt. Dazu wurden die behandelten Substrate mit einem Lacküberzug versehen und 10 Wochen lang in einen Wechselklimaschrank belassen. Anschließend wurde die Unterwanderung der Schichten und die Lackhaftung auf den Substraten bestimmt. Die erhaltenen Schichten zeigten zum Teil sehr geringe Unterwanderung, in einigen Fällen waren die Unterwanderungswerte sogar besser als die der ebenfalls im Wechselklimatest behandelten Standards, die mit einem gebräuchlichen Zinkphosphatierungsverfahren beschichtet wurden. Die Lackhaftung auf den behandelten Substraten entsprach im besten Fall in etwa der Lackhaftung auf den Standards. Die Unterwanderung in den Schichten fiel mit steigender Behandlungszeit in den Metallphosphat-Metallborat-Lösungen ab. Auch unterschied-

liche pH-Werte in den Behandlungslösungen zeigten Einfluß auf die Korrosionsresistenz der entstandenen Schichten. Mit steigendem pH-Wert fiel die Unterwanderung der entstandenen Schichten ab. In den untersuchten Fällen führte eine niedrigere Reaktionstemperatur in der Lösung zu besserer Korrosionsresistenz der Beschichtungen. Eine Vorbehandlung der eingesetzten Substrate mit einer Titanphosphat-Aktivierung führte im Vergleich bei einem pH-Wert von 1.7 in und Reaktionstemperaturen von 60 und 80 °C der Lösung zu geringerer Korrosionsresistenz. Bei einem pH-Wert von 2.5 und einer Reaktionstemperatur von 80 °C in der Lösung wiesen die mit der Aktivierung vorbehandelten Substrate dagegen eine höhere Korrosionsresistenz auf als die unbehandelten Substrate.

### **4.4 Abscheidung von Borophosphaten auf metallischen Substraten**

Eine Abscheidung von kristallinen Borophosphaten auf metallischen Substraten in Anlehnung an die Zinkphosphatierung konnte im Rahmen der Experimente nicht erreicht werden. Eine große Anzahl verschiedener Beschichtungsexperimente wurde durchgeführt, wobei Zusammensetzung, Temperatur und pH-Wert der Beschichtungslösungen sowie die Beschichtungszeit und das Substratmaterial variiert wurden.

Problematisch erwies sich bei den durchgeführten Experimenten der notwendigerweise niedrige pH-Wert in den Beschichtungslösungen (in der Zinkphosphatierung werden ausschließlich Lösungen mit pH-Werten größer 3 eingesetzt). Um eine Darstellung von Borophosphaten zu ermöglichen war es notwendig, die eingesetzten Behandlungslösungen auf einen pH-Wert von  $\leq 3$  einzustellen. Dies führte natürlich zu einem verstärktem Beizangriff und damit auch zu einer verstärkten Wasserstoffbildung an der Oberfläche des Substratmetalls. Durch eine Wasserstoffbelegung an der Oberfläche des Metalls wurde die Abscheidung einer Beschichtung teilweise effektiv verhindert. In der Zinkphosphatierung werden den Beschichtungslösungen als sogenannte 'Beschleuniger' Hydroxylaminsulfonsäure oder Peroxide oder eine Mischung von Nitrat und Nitrit zugesetzt, um den an der Metalloberfläche entstehenden Wasserstoff zu entfernen. In den ersten Experimenten wurde den verwendeten Borat-Phosphat-Beschichtungslösungen Hydroxylamisulfonsäure als Beschleuniger zugesetzt. Im Verlauf der Experimente wurde jedoch beobachtet, daß dadurch keine oder nur eine sehr geringe Reduktion der Wasserstoffbelegung an der Metalloberflä-

che erreicht wurde. Auch die Zugabe einer Mischung von Natriumnitrat und Natriumnitrit zu den Lösungen zeigte nicht den gewünschten Effekt. Dies schien vor allem im niedrigeren pH-Wert der Beschichtungslösungen im Vergleich zur Zinkphosphatierung begründet. Deswegen wurde in allen weiteren Experimenten Natriumperboratmonohydrat ( $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) als Beschleuniger eingesetzt. Mit Hilfe von  $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  konnte auch bei pH-Werten kleiner 1 in den Behandlungslösungen eine drastische Verringerung der Wasserstoffbelegung auf der Substratoberfläche beobachtet werden. Dadurch wurde eine Abscheidung von Borophosphaten auf dem Substrat ermöglicht. Die Abscheidung eines kristallinen Borophosphats auf Stahlsubstraten gelang jedoch nur unter Umwegen. Wurden Substrate in Metallborat-Metallphosphat-Lösungen behandelt, deren Zusammensetzungen den zur Darstellung von Borophosphaten verwendeten Lösungen entsprachen, so entstanden als amorphe Beschichtungen. Damit als Beschichtung kristalline Borophosphate abgeschieden werden konnten, mußte der Behandlungslösung Bleicarbonat zugegeben werden. Durch die Zugabe von  $\text{PbCO}_3$  zur Beschichtungslösung wurde zunächst elementares Blei auf dem Substrat abgeschieden. Darauf bildete sich schließlich eine Schicht von kristallinem  $\text{NaFe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [22]. Die Abscheidung von kristallinem  $\text{NaFe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  gelang nur in Experimenten ohne Konvektion mit Reaktionszeiten von mehr als 14 h.

Auf verzinkten Stahlsubstraten und auf Aluminiumsubstraten wurden in den durchgeführten Experimenten keine Beschichtungen abgeschieden. Begründet war dies im Fall der verzinkten Stahlsubstrate durch den niedrigen pH-Wert der eingesetzten Metallphosphat-Metallborat-Lösungen. Die Zinkschicht an der Oberfläche der Substrate wurde durch die aggressiven Bedingungen in den Lösungen in kürzester Zeit abgelöst. Die gebildeten Schichten lagen lediglich locker auf der Substratoberfläche auf und fielen bei der Entnahme der Substrate aus der Syntheselösung ab. Die verwendeten Aluminiumsubstrate wurden in den Beschichtungslösungen ebenfalls sehr stark angegriffen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht geklärt werden warum sich auf den Oberflächen der Aluminiumsubstrate keine Beschichtung ausbildete. Auch in Beschichtungslösungen mit einem pH-Wert größer 3 wurde keine Beschichtung auf der Substratoberfläche ausgebildet. Allerdings ist es auch bei der Zinkphosphatierung von Aluminiumsubstraten vergleichsweise schwieriger, eine Beschichtung auszubilden als bei der Zinkphosphatierung von Stahl. Aluminiumsubstrate reagieren

dabei empfindlicher auf Schwankungen in den Parametern der Phosphatierungslösungen.

Fraglich ist, warum eine kristalline Borophosphat-Beschichtung auf den Substraten nur mit Hilfe eines Bleizusatzes in der Lösung erreicht wird. Der Grund dafür liegt vermutlich in der Ausbildung einer Schicht aus elementarem Blei auf der Substratoberfläche. Ohne diese Schicht wird das Substrat in der sauren Behandlungslösung massiv angegriffen und es bildet sich an der Oberfläche des Substrats durch Auflösen des Metalls und die damit verbundenen Reduktion der Wasserstoffionen-Konzentration vermutlich ein pH-Wert von größer 3 aus. Dies kann auch durch sehr niedrige pH-Werte in den Beschichtungslösungen nicht vermieden werden. An der Metalloberfläche kann, bedingt durch den hohen pH-Wert kein Borophosphat gebildet werden. Durch die Abscheidung von Blei wird auf dem Substrat eine dünne Schicht elementaren Bleis ausgebildet. Dieses wird in saurer Lösung wesentlich weniger stark angegriffen als Stahl. Damit ergibt sich an der Substratoberfläche eine geringere Beizrate und dadurch bedingt ein niedrigerer pH-Wert, so daß ein kristallines Borophosphats auf der Oberfläche abgeschieden werden kann.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die ersten kristallinen Aluminiumborophosphate dargestellt. Die Darstellung gelang durch Hydrothermalsynthesen bei Temperaturen von 165 bis 170 °C. Die Kristallstrukturen der Verbindungen wurden durch Röntgen-Einkristallmethoden aufgeklärt bzw. durch die Rietveldverfeinerung der Kristallstrukturen anhand der Daten bekannter isotyper Eisenborophosphatverbindungen erhalten. Der thermische Abbau der neuen Borophosphate wurde mit Hilfe von Differentialthermoanalysen und Thermogravimetrie untersucht.  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  ist den Gruppen-Borophosphaten, die Verbindungen  $\text{Al}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ ,  $\text{Al}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  sind den Ketten-Borophosphaten zuzurechnen.

Der Einfluß der Reaktionstemperatur, des -pH-Werts und der Konzentration der Edukte in der Behandlungslösung auf die Bildung von Borophosphaten wurde näher untersucht. Dabei gelang es Borophosphate bei Temperaturen von lediglich 50 °C darzustellen. Es wurde gezeigt daß eine Darstellung der Borophosphate  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  und  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  nur bis zu einem pH-Wert von 3 in der Syntheselösung möglich ist.

Weiterhin gelang es kristallines  $\text{NaFe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  auf Stahlsubstraten abzuscheiden. Dazu war jedoch ein Zusatz von Bleicarbonat zur Syntheselösung, notwendig, der im einem ersten Schritt zur Bildung einer Bleischicht auf dem Substrat führte. Auf der ausgebildeten Bleischicht an der Substratoberfläche wurde im folgenden Schritt kristallines  $\text{NaFe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden.

Eine Abscheidung von Borophosphaten auf Stahlsubstraten ohne Bleizusatz in der Lösung gelang nicht. In allen ohne Bleizusatz durchgeführten Experimenten bildeten sich lediglich amorphe oder kristalline Metallphosphatschichten auf der Oberfläche der Substrate. Der Grund dafür ist vermutlich ein zu hoher pH-Wert direkt an der Substratoberfläche, der die Bildung von Borophosphaten verhindert.

Nachdem bekannt ist, daß sich die Borophosphate auf einer Bleischicht am Substratmetall abscheiden, wäre es interessant zu untersuchen, ob Borophosphate auch



auf einigen anderen Metallen abgeschieden werden können. Als Substratmetalle wären z.B. Zinn oder Kupfer denkbar.

Ein Einsatz von Borophosphatschichten als Korrosionsschutz auf Stahlsubstrat scheint nicht sinnvoll zu sein. Zwar wäre es evtl. möglich, andere Metalle, die in saurer Lösung nicht so stark angegriffen werden mit Borophosphaten zu beschichten, allerdings ist ein Korrosionsschutz für diese Metalle nicht notwendig. Durch einen Bleizusatz in den Beschichtungslösungen ist es zwar prinzipiell möglich, Borphosphatschichten auf Stahl herzustellen, aus umwelt-technischen Gesichtspunkten ist dies jedoch nicht wünschenswert. Es könnte allerdings interessant sein zu untersuchen, ob sich kristalline Borophosphate auch mit Hilfe eines Zinn- oder Kupferzusatzes in der Beschichtungslösung auf Stahlsubstraten abscheiden lassen. Wenn dies gelingt könnte ein Einsatz von kristallinen Borophosphatschichten als Korrosionsschutz möglich sein. Ein wirtschaftlicher Einsatz von Korrosionsschutzschichten auf Borophosphatbasis bleibt jedoch bedingt durch niedrige pH-Werte und hohe Eduktkonzentrationen in den Behandlungslösungen fraglich.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] C. HAUF  
Borophosphate der Alkalimetalle: Intermediäre Phasen in den Systemen  $M_2O$ - $B_2O_3$ - $P_2O_5$ - $H_2O$   
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt **1997**.
- [2] I. BOY  
Zur Kristallchemie intermediärer Phasen der Systeme  $M_2O/MO/M_2O_3$ - $B_2O_3$ - $P_2O_5$ - $H_2O$   
*Dissertation*, Technische Universität Darmstadt **1999**.
- [3] H. ENGELHARDT  
Darstellung und Strukturchemie von quaternären Borophosphaten der schweren Alkalimetalle (Rb, Cs)  
*Dissertation*, Technische Universität Darmstadt **2000**.
- [4] R. KNIEP, G. GÖZEL, B. EISENMANN, C. RÖHR, M. ASBRAND, M. KIZIYALLI  
Borophosphate – Eine vernachlässigte Verbindungsklasse: Die Kristallstruktur von  $M^{II}[BPO_5]$  ( $M^{II} = Ca, Sr$ ) und  $Ba_3[BP_3O_{12}]$   
*Angew. Chem.* **1994**, 106, 791-793.  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 749-751.
- [5] R. KNIEP, H. ENGELHARDT, C. HAUF  
A First Approach to Borophosphate Structural Chemistry  
*Chem. Mater.* **1998**, 10, 2930-2934.
- [6] G. E. R. SCHULZE  
Die Kristallstruktur von  $BPO_4$  und  $BAsO_4$   
*Z. Phys. Chemie* **1934**, B 24, 215-240.
- [7] J. D. MCKENZIE, W. L. ROTH, R. H. WENTORF  
New High Pressure Modifications of  $BPO_4$  and  $BAsO_4$   
*Acta Cryst.* **1959**, 12, 79.

- [8] F. DACHILLE, L.S. DENT GLASSER  
High Pressure Forms of  $\text{BPO}_4$  and  $\text{BAsO}_4$ ; Quartz Analogues  
*Acta Cryst.* **1959**, 12, 820-821.
- [9] R. KNIEP, G.SCHÄFER, H. ENGELHARDT, I. BOY  
 $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$  und  $\text{A}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$  ( $\text{A} = \text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ): Zinkoborophosphate als  
neue Klasse von Verbindungen mit Tetraeder-Gerüststrukturen  
*Angew. Chem.* **1999**, 111, 3857-3861.  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 3641-3644.
- [10] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Band 19, Teil 3  
Verlag Chemie, Weinheim **1985**.
- [11] W. RAUSCH  
Die Phosphatierung der Metalle  
Leuze Verlag, Saalgau **1988**.
- [12] H. GEHMECKER  
Triktion-Phosphatierung von Aluminium, Stahl und Zink  
*Metallüberfl.* **1990**, 44, 485-489.
- [13] W. A. Roland, K.-H. GOTTWALD  
Manganmodifizierte Zinkphosphatüberzüge als Haftgrund für moderne Lackie-  
rungen  
*Metallüberfl.* **1988**, 42, 301-305.
- [14] A. LOSCH  
Untersuchungen zur Phosphatierung von Stahl  
*Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **1992**.
- [15] P.E. TEGEHALL  
The Chemistry of Zinc Phosphating of Steel  
*Dissertation*, Göteborg **1989**.

- [16] P.E. TEGEHALL, N. G. VANNEBERG  
Mechanism and Formation of Zinc Phosphate Conversion Coating on Cold Rolled Steel  
*Corr. Sci.* **1991**, 32, 635-652.
- [17] D. WENIG, P. JOKIEL, A. UEBLEIS, H. BOEHNI  
Corrosion and Protection Characteristics of Zinc and Manganese Phosphate Coatings  
*Surf. Coat. Technol.* **1996**, 88, 147-156.
- [18] Y. ARNAUD, E. SAKAKIAN, M. RONAUD  
Study of Hopeite Coatings  
*Appl. Surf. Sci.* **1988**, 32, 253-272.
- [19] A. WHITAKER  
The Crystal Structure of Hopeite,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
*Acta Cryst.* **1975**, B31, 2026-2035.
- [20] W. KLEBER, F. LIEBAU, E. PLATKOWIAK  
Zur Struktur des Phosphophyllits,  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
*Acta Cryst.* **1961**, 14, 795.
- [21] M. J. CREWDSON, S. G. LANE  
Corrosion Resistance Test Methods  
*Metal Finishing.* **1984**, 82, 63-68.
- [22] R. KNIEP, H. G. WILL, I. BOY, C. RÖHR  
6<sub>1</sub>-Helices aus Tetraederbändern  $[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$ : Isotype Borophosphate  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und ihre Dehydratisierung zu mikroporösen Phasen  $\text{MIMI}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8]$   
*Angew. Chem.* **1997**, 109, 1052-1054.  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1013-1014.

- [23] I. BOY, G. CORDIER, B. EISENMANN, R. KNIEP  
Oligomere Tetraeder-Anionen in Borophosphaten: Darstellung und Kristallstrukturen von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  und  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$   
*Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 631-633.
- [24] T. BAUM  
Untersuchungen zur Phosphatierung von Aluminium  
*Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **1994**.
- [25] R.A. YOUNG  
*The Rietveld Method – IUCR Monographs on Crystallography 5*  
Oxford University Press, Oxford **1996**.
- [26] H.M. RIETVELD  
A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures  
*J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65-71.
- [27] V. CUPR, M. PLEVA  
Über die Phosphatierung. 2. Beschleunigung der Phosphatierung  
*Metalloberfl.* **1971**, 25, 321-325.
- [28] E. KLUSMANN  
Elektrochemische Untersuchungen zur Phosphatierung von Gebrauchsmetallen  
*Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **1992**.
- [29] E. KLUSMANN  
Zeit- und ortsauflösende Untersuchungen zur Phosphatierung  
*Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **1998**.
- [30] P. E. TEGEHALL  
Colloidal Titanium Phosphate, the Chemical Activator in Surface Conditioning Before Zinc Phosphating  
*Coll. Surf.* **1989**, 42, 155-162.

- [31] P. E. TEGEHALL  
Ion Exchange in  $\alpha$ -Titanium Phosphate and Formation of New Crystalline Phases by Hydolysis of the Ion exchanged Phases  
*Acta Chem. Scand.* **1989**, 43, 322-330.
- [32] P.E. Tegehall  
The Mechanism of Chemical Activation with Titanium Phosphate Colloids in the Formation of Zinc Phosphate  
*Coll. Surf.* **1990**, 49, 373-383.
- [33] W. MACHU  
Über den Einfluß einer Vorbehandlung vor dem Phosphatieren auf die Eigenschaften von Phosphatschichten  
*Werkst. Korrosion* **1963**, 14, 566-574.
- [34] L. O. GILBERT  
Accelerators and their Function in Phosphating Solutions  
*Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.* **1957**, 44, 73-78.
- [35] W. JAENICKE, B. LORENZ  
Der Reaktionsverlauf in nitrat- und nitritbeschleunigten Phosphatierungsbädern  
*Werkst. Korr.* **1959**, 10, 681-689.
- [36] VDA-Prüfblatt 621-415  
Verband der Automobilindustrie e. V., Frankfurt / Main **1982**.
- [37] VW-Prüfvorschrift 3.17.1  
Volkswagen **1991**.
- [38] B. PÖHLMANN  
Korrosionsprüfungen - ein Überblick  
*Metalloberfläche* **1988**, 6, 286-288.

- [39] M.J. CREWDSON, S.G. LANE  
Corrosion resistance test methods  
*Metal Finishing* **1984**, 82, 63-68.
- [40] H. A. LEVI, G. C. LISENSKY  
Crystal Structure of Sodium Decahydrate (Glauber's Salt) and Sodium Tetraborate Decahydrate (Borax). Redetermination by Neutron Diffraction  
*Acta Cryst.* **1978**, 111, 2063-2066.
- [41] C. HAUF, T. FRIEDRICH, R. KNIEP  
Crystal Structure of Sodium Catena-(diborato-triphosphate)  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$   
*Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 446.
- [42] I. BOY, G. CORDIER, R. KNIEP  
Oligomere Tetraeder-Anionen in Borophosphaten: Sechseringe mit offenen und zyklischen Phosphat-Verzweigungen in der Kristallstruktur von  $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$   
*Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 1440-1444.
- [43] G. Y. CHAO  
Refinement of the Structure of Parahopeite  
*Z. Kristallogr.* **1969**, 130, 261-266.
- [44] R. C. L. MOONEY  
The Crystal Structure of Aluminium Phosphate and Gallium Phosphate, Low-Cristobalite-Type  
*Acta Cryst.* **1956**, 9, 728-734.
- [45] R. DEBNATH, J. CHAUDHURI  
Surface-bound Titania Induced Selective Growth and Stabilization of Tridymite Aluminium Phosphate  
*J. Solid. State Chem.* **1992**, 97, 163-168.

- [46] F. DACHILLE, L. DENT-GLASSER  
High Pressure Forms of  $\text{BPO}_4$  and  $\text{BAsO}_4$ , quartz analogues  
*Acta Cryst.* **1959**, 12, 820-821.
- [47] I. BOY, C. HAUF, R. KNIEP  
 $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ : Ein neues Borophosphat mit unverzweigten Vierer-Einfach-Tetraederketten  
*Z. Naturforsch.* **1998**, 53 b, 631-633.
- [48] D. BRODALLA, R. KNIEP, D. MOOTZ  
Eine neue Form von  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  mit dreidimensionaler Al – O – P –Vernetzung  
*Z. Naturforsch.* **1981**, 36 b, 907-909.
- [49] R. KNIEP, D. MOOTZ, A. WILMS  
 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ , ein saures Phosphat mit zweidimensionaler Al – O – P-Vernetzung  
*Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 1047-1049.
- [50] H. ENGELHARDT  
Borophosphate: Darstellung und strukturelle Charakterisierung intermediärer Phasen in den Systemen  $\text{M}'_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}' = \text{Li, Na, K, Ag}$ )  
*Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt **1997**.
- [51] D. KOCH, R. KNIEP  
Crystal Structure of Sodium Aluminum (monohydrogenmonophosphate-dihydrogenmonoborate-monophosphate)  $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$   
*Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 214, 441-442.
- [52] M. STRADA  
*Gazz. Chim. Ital.* **1934**, 64, 683.



- [53] D.SCHWARZENBACH  
Verfeinerung der Struktur der Tiefquarz-Modifikation von  $\text{AlPO}_4$ .  
*Z. Kristallogr.* **1966**, 123, 161-185
- [54] POWDER DIFFRACTION FILE NR. 11 - 0500  
*ICSD – International Centre for Diffraction Data*  
PDF-2 Database Sets 1-85  
Newtown Square, Pennsylvania – USA, **2000**.
- [55] I. BOY, R. KNIEP  
 $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ : Ein Borophosphat mit gestreckten Bändern aus Tetraeder-  
Vierer-Ringen und offen-zyklischen Verzweigungen über planare  $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ -  
Gruppen  
*Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 895-898.
- [56] H. ENGELHARDT, R. KNIEP  
Crystal Structure of caesium iron(III) catena-[monhydrogenmonoborate –  
bis(monophosphate)],  $\text{CsFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$   
*Z. Krist. NCS* **1999**, 214, 443-444.
- [57] POWDER DIFFRACTION FILE NR. 06 - 0696  
*ICSD – International Centre for Diffraction Data*  
PDF-2 Database Sets 1-85  
Newtown Square, Pennsylvania – USA, **2000**.
- [58] POWDER DIFFRACTION FILE NR. 04 - 0686  
*ICSD – International Centre for Diffraction Data*  
PDF-2 Database Sets 1-85  
Newtown Square, Pennsylvania – USA, **2000**.
- [59] T. M. NENOFF, W. T. A. HARRISON, T. E. GIER, J. C. CALABRESE, G. D. STUCKY  
The Low-Temperature Synthesis and Characterization of Two Layered  
Materials Containing 3-Ring Groupings:  $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$  and  $\text{CsH}(\text{ZnPO}_4)_2$   
*J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 285 – 295

- [60] C. HAUF, I. BOY, R. KNIEP  
Crystal Structure of dimagnesium (monohydrogenmonophosphate – dihydrogenmonoborate-monophosphate),  $\text{Mg}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$   
*Z. Krist. NCS* **1999**, 214, 3-4.
- [61] R. P. BONTCHEV; J. DO, A. J. JACOBSON  
Templatgesteuerte Synthese von Vanadiumborophosphatcluster-Anionen  
*Angew. Chem.* **1999**, 111, 2063-2066.  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1937-1940.
- [62] R. Kniep, I. Boy, H. ENGELHARDT  
 $\text{RbFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ : Ein neues Borophosphate mit offen-verzweigten Vierer-Einfach-Tetraederketten  
*Z. anorg. allg. Chemie* **1999**, 625, 1512-1516.
- [63] H. ENGELHARDT, H. BORRMANN, R. Kniep  
Crystal Structure of rubidium vanadium(III) catena-  
[monohydrogenmonoborate-bis(monophosphate;  $\text{RbV}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$   
*Z. Kristallogr. NCS* **2000**, 215, 203-204.
- [64] H. WILK  
*Acta Albertina Radisbonensia* **1960**, 23, 107.
- [65] P. B. Moore  
Crystal Chemistry of the Basic Iron Phosphates  
*Amer. Mineral.* **1970**, 55, 135-169.
- [66] H. MORI, T. ITO  
The Structure of Vivianite and Symplesite  
*Acta Cryst.* **1950**, 3, 1-6.
- [67] J. O. Nriagu  
Stability and Ion-Pair Formation in the System  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$   
*Geochim. Cosmochim. Acta*, **1972**, 36, 459-470.

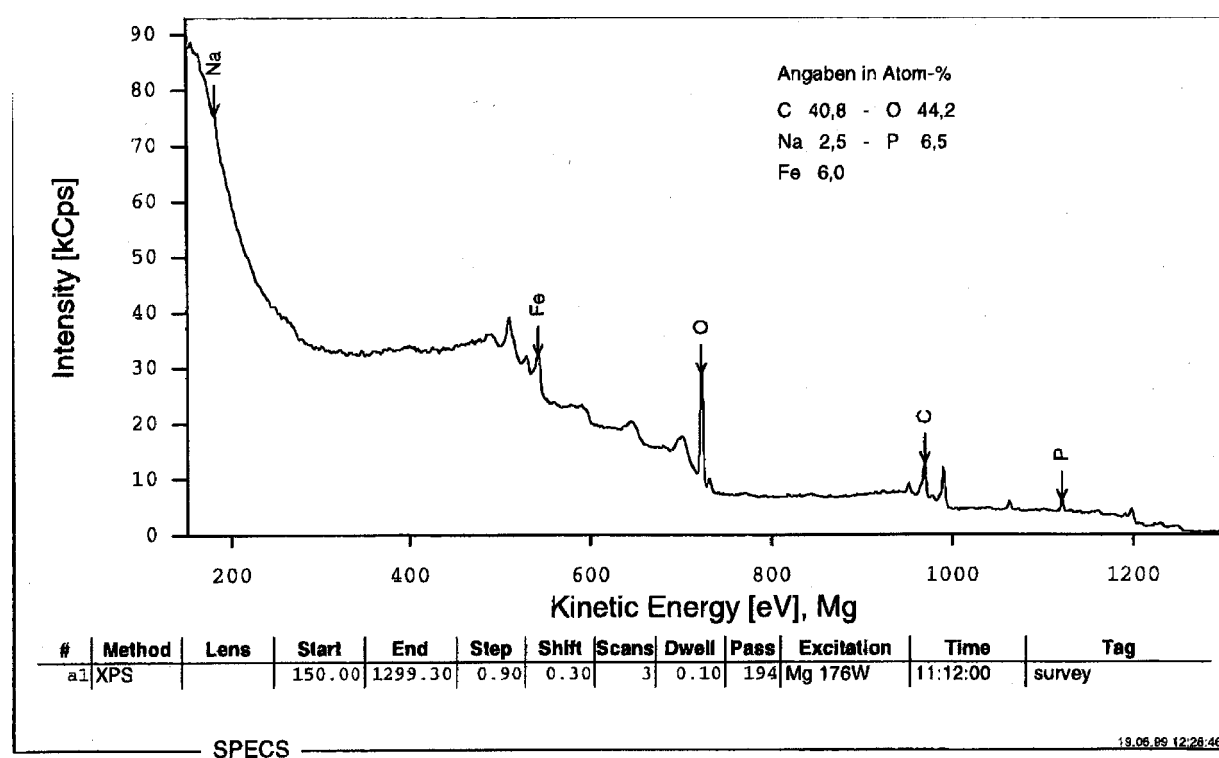
## Verwendete Computerprogramme:

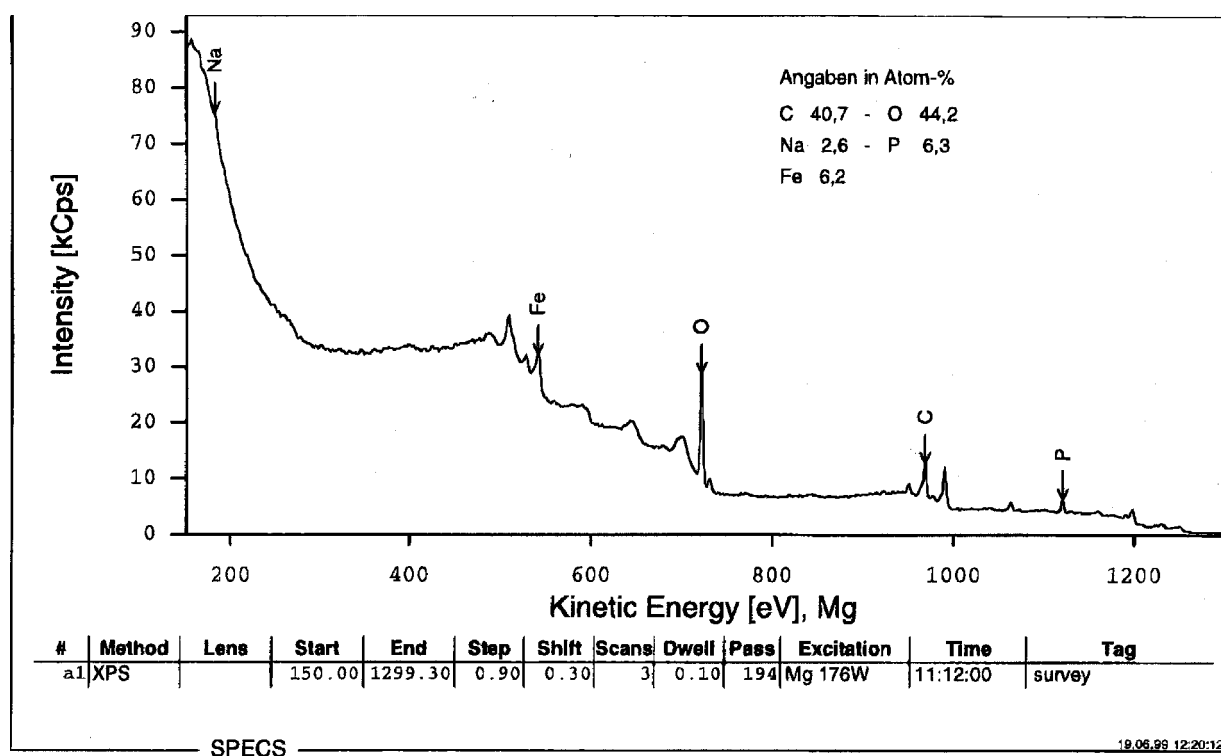
- [P1] STOE Win XPOW  
Visual X<sup>POW</sup> Software Package for STOE Powder Diffraction Systems, Version 1.06  
STOE & Cie GmbH, Darmstadt **1999**.
- [P2] G.M. SHELDRICK  
SHELXS-97(-2) – Program for the Solution of Crystal Structures  
Universität Göttingen **1997**.
- [P3] G.M. SHELDRICK  
SHELXL-97(-2) – Program for Crystal Structure Refinement  
Universität Göttingen **1997**.
- [P4]: K. BRANDENBURG, M. BERNDT  
DIAMOND – Visual Structure Information System (Version 2.1c)  
CRYSTAL IMPACT GbR, Bonn **1996-1999**.
- [P5]: J. RODRIGUEZ-CARVAJAL  
FULLPROF – Program for Rietveld Refinement  
*Abstracts of the satellite meeting of the XVth Congress of the International Union of Crystallography*, Toulouse **1990**, S. 127
- [P6]: APO - Analyse Prozeß Optimierung  
IPOSE AG, CH800, THALWIL **1991**

## 7 Anhang

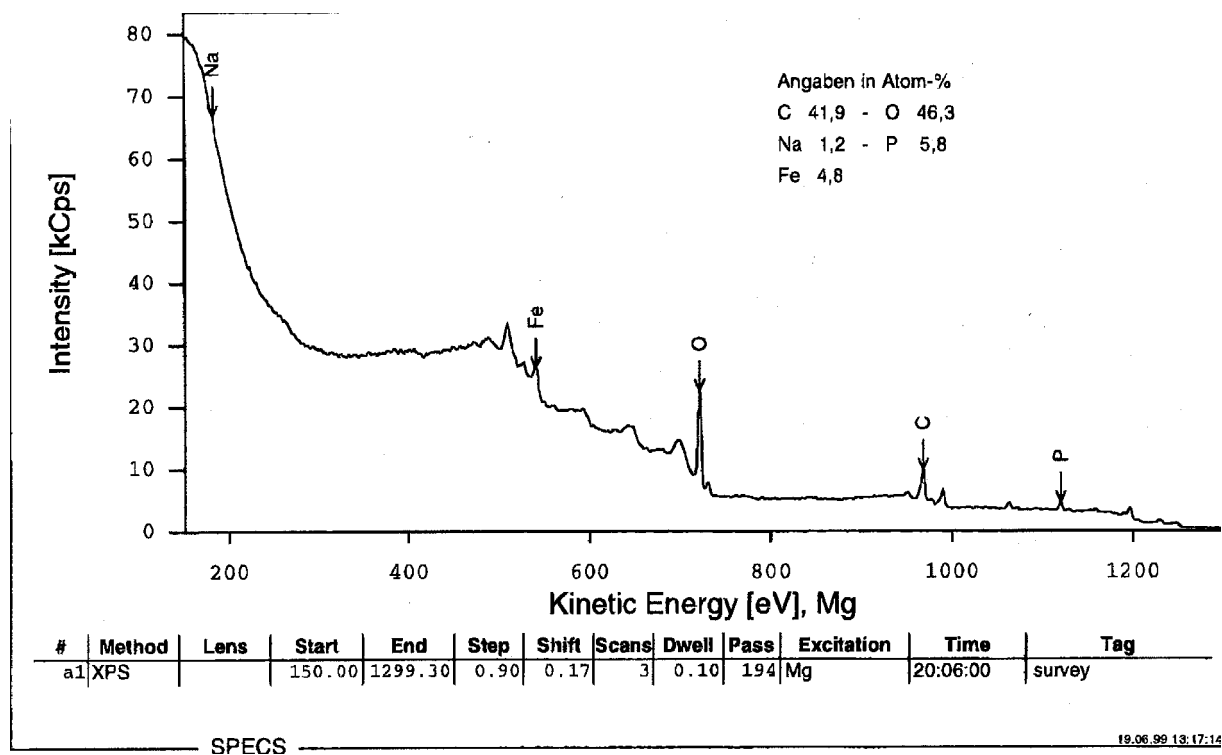
### 7.1 XPS-Spektren im System $B_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$

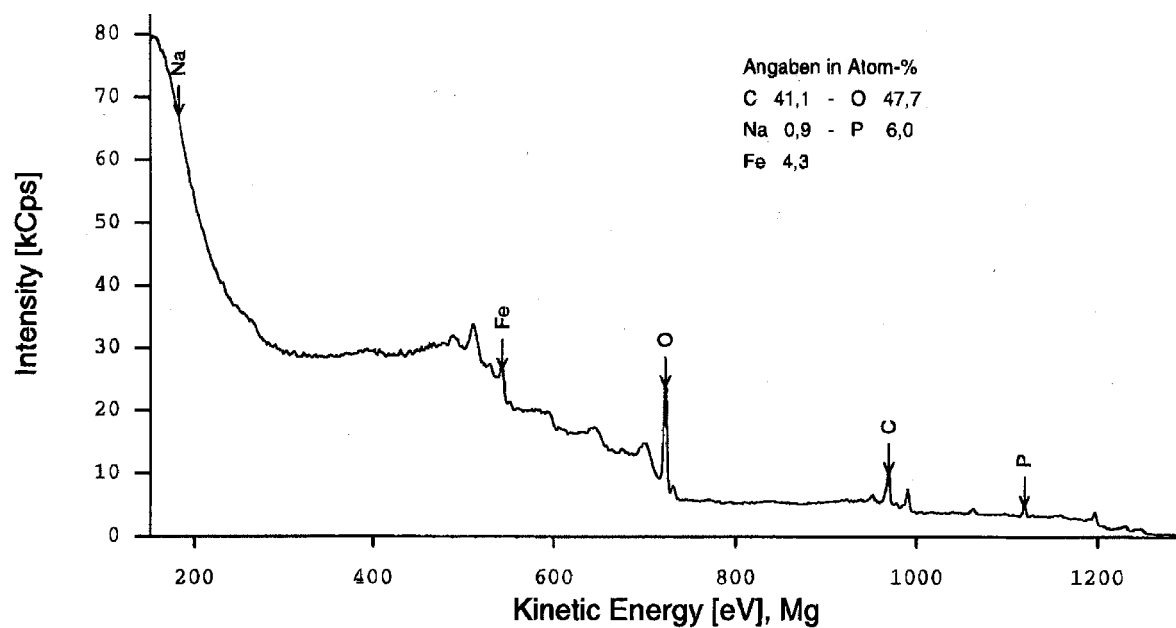
#### 7.1.1 Substrat 4-118





### 7.1.2 Substrat 12-118



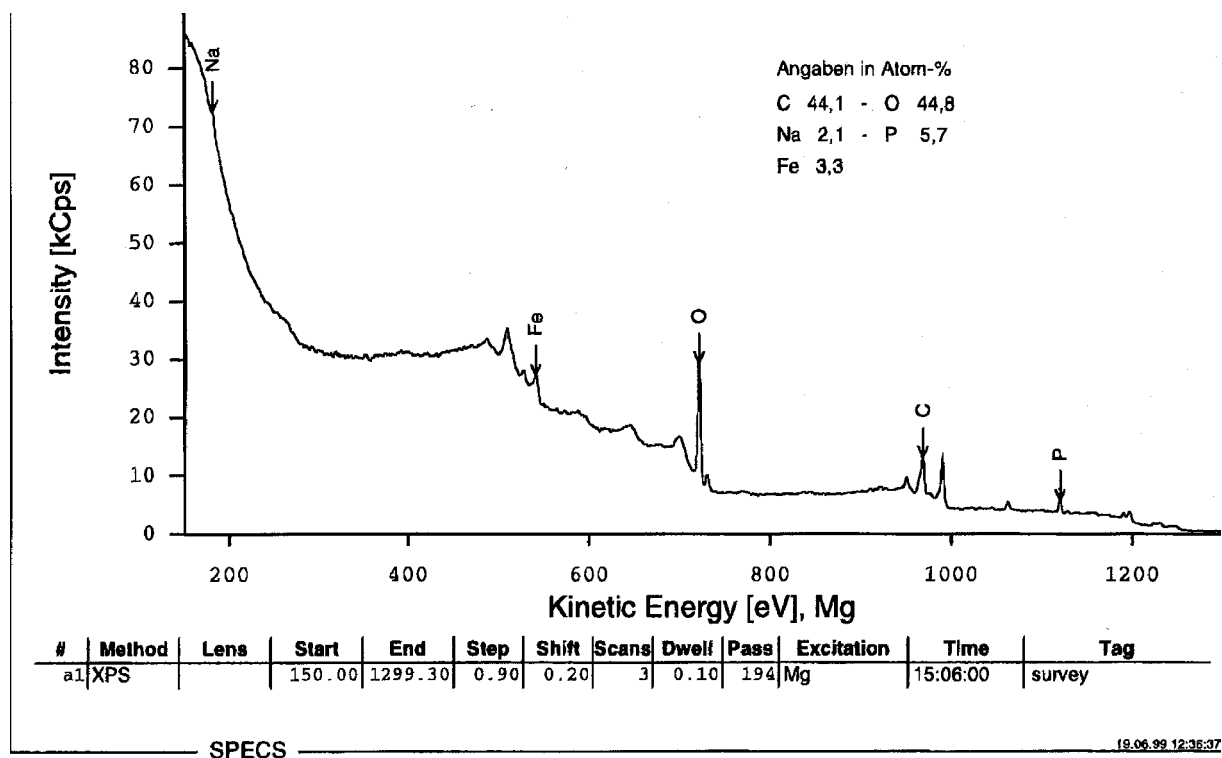
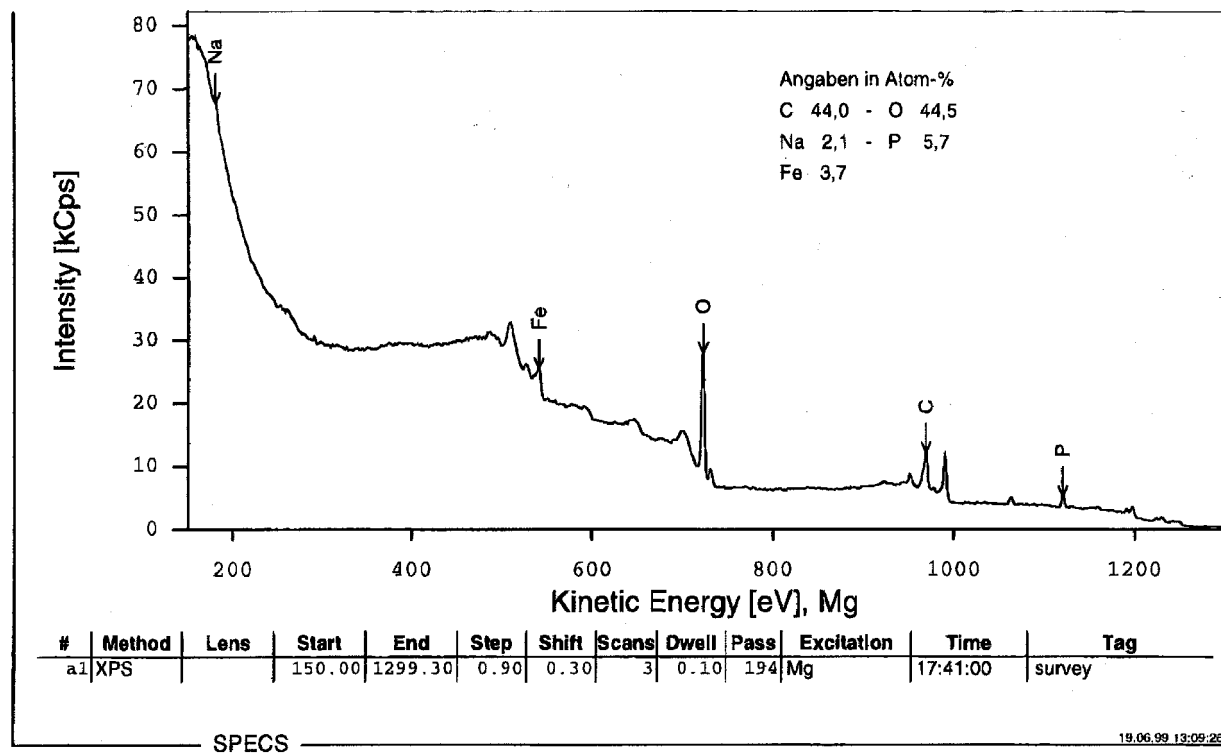


#	Method	Lens	Start	End	Step	Shift	Scans	Dwell	Pass	Excitation	Time	Tag
a1	XPS		150.00	1299.30	0.90	0.20	3	0.10	194	Mg	17:32:00	survey

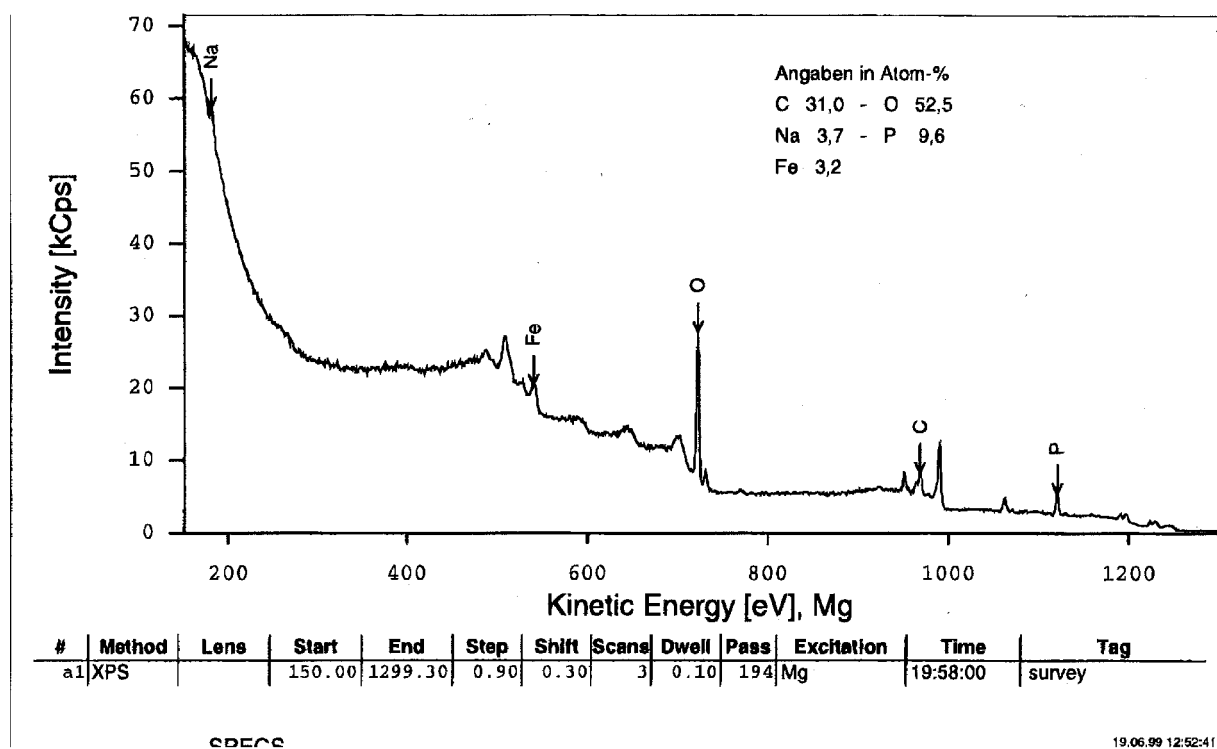
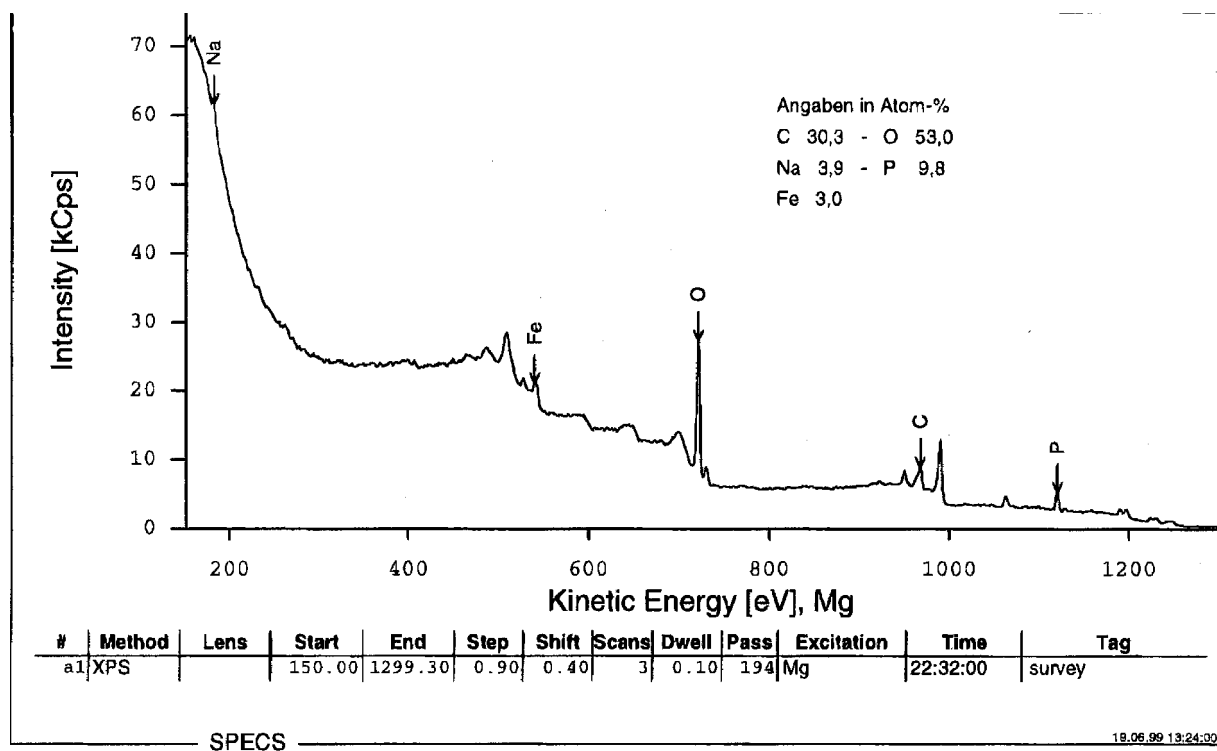
SPECS

19.06.99 12:44:55

### 7.1.3 Substrat 20-118



# 7.1.4 Substrat 25-118





7.2  $F_o$ - $F_c$ -Tabellen7.2.1  $Al[B_2P_2O_7(OH)_5]$ 

h	k	l	$F_c$	$F_o$	$\sigma$	h	k	l	$F_c$	$F_o$	$\sigma$
4	0	0	4504.96	4006.75	81.37	16	4	0	4726.52	4902.80	154.89
6	0	0	8118.26	8148.63	164.72	18	4	0	1360.92	1490.70	133.73
8	0	0	482.57	512.46	19.63	20	4	0	96.59	216.36	126.28
10	0	0	765.14	797.43	21.91	1	5	0	241.21	274.96	29.39
12	0	0	1974.88	1813.78	41.94	3	5	0	1648.03	1543.24	29.75
14	0	0	12465.08	13328.08	270.69	5	5	0	1289.58	1268.87	24.94
16	0	0	836.14	830.78	39.34	7	5	0	506.60	421.91	32.74
18	0	0	7124.75	7239.48	214.02	9	5	0	8834.20	7815.79	231.77
20	0	0	321.82	396.32	154.29	11	5	0	667.72	516.04	37.44
22	0	0	504.27	406.15	76.13	13	5	0	0.29	158.57	41.54
1	1	0	3134.51	2512.18	45.80	15	5	0	437.69	449.68	80.19
3	1	0	9039.21	8474.08	152.71	17	5	0	13.58	156.32	69.13
5	1	0	68.66	124.90	8.41	0	6	0	6.23	149.44	29.63
7	1	0	39.79	69.61	5.99	2	6	0	290.47	288.49	29.53
9	1	0	3820.18	4030.06	59.14	4	6	0	2.50	258.02	107.75
11	1	0	14.15	81.76	9.18	6	6	0	368.74	432.14	25.50
13	1	0	1423.81	1232.70	25.31	8	6	0	1850.23	1957.45	74.26
15	1	0	2660.07	2422.63	79.01	10	6	0	66.79	222.55	42.48
17	1	0	621.60	690.13	39.39	12	6	0	12.96	133.00	43.99
19	1	0	798.92	713.00	68.36	14	6	0	53.45	244.67	72.74
21	1	0	1293.11	1117.97	92.73	16	6	0	2209.68	2184.96	93.60
23	1	0	67.08	119.47	55.12	1	7	0	178.01	243.08	25.30
0	2	0	20865.11	21095.41	488.61	3	7	0	2696.99	2596.12	71.35
2	2	0	12.17	59.54	6.68	5	7	0	480.85	466.94	41.49
4	2	0	0.70	53.57	13.57	7	7	0	7.05	276.38	100.07
6	2	0	4261.83	5009.52	92.13	11	7	0	34.91	239.45	65.96
8	2	0	21.23	101.25	12.59	13	7	0	229.55	493.82	76.35
10	2	0	641.80	620.21	15.76	2	8	0	2273.02	2011.22	76.83
12	2	0	370.27	369.22	11.94	4	8	0	308.05	432.69	71.16
14	2	0	2415.19	2388.85	43.28	6	8	0	41.10	130.12	58.73
16	2	0	5967.33	6133.99	104.38	8	8	0	520.53	496.73	54.30
18	2	0	1003.83	947.34	33.65	10	8	0	218.27	389.45	75.90
20	2	0	278.60	331.68	43.96	-25	1	1	2.24	202.86	86.75
22	2	0	109.65	143.22	61.90	-23	1	1	13.71	313.17	93.52
24	2	0	1686.77	1484.60	97.14	-21	1	1	773.74	676.07	54.05
1	3	0	2842.34	3397.31	53.35	-19	1	1	2516.04	2483.19	62.34
3	3	0	145.68	221.09	9.52	-17	1	1	251.69	336.25	21.79
5	3	0	1.49	60.78	9.78	-15	1	1	608.47	601.81	18.31
7	3	0	4143.08	4079.49	86.63	-13	1	1	3630.88	3458.82	60.43
9	3	0	1374.21	1260.70	74.77	-11	1	1	1914.20	2101.97	33.07
11	3	0	1665.19	1649.49	74.09	-9	1	1	4.96	102.67	9.43
13	3	0	2024.14	1770.28	88.67	-7	1	1	62.97	63.15	7.06
15	3	0	43.39	98.95	32.16	-5	1	1	45620.26	50348.81	2017.73
17	3	0	232.49	246.50	35.27	-3	1	1	3401.70	3219.24	46.68
19	3	0	180.13	246.09	43.27	-1	1	1	1093.69	982.78	15.28
21	3	0	737.69	843.72	191.56	1	1	1	861.14	947.53	14.76
0	4	0	5357.19	5457.37	112.38	3	1	1	998.27	818.66	13.25
2	4	0	1048.10	1063.55	21.88	5	1	1	139.48	139.30	6.25
4	4	0	961.21	827.83	15.52	7	1	1	84.47	63.94	8.62
6	4	0	11435.28	11729.72	338.10	9	1	1	753.51	786.62	15.88
8	4	0	12260.87	12184.52	352.10	11	1	1	5731.83	5969.99	87.01
10	4	0	3403.40	3297.21	105.10	13	1	1	263.97	301.57	14.42
12	4	0	3804.36	3699.41	118.27	15	1	1	2106.53	1709.32	42.79
14	4	0	117.84	189.27	38.18	17	1	1	1300.41	1146.25	35.43

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
19	1	1	1777.48	1733.52	111.40	-4	4	1	25.39	88.14	13.87
21	1	1	9.40	317.07	73.42	-2	4	1	5.86	129.39	21.04
23	1	1	292.15	360.44	70.25	0	4	1	2002.13	1775.87	30.21
-24	2	1	701.05	780.08	131.70	2	4	1	3269.21	3126.46	46.86
-22	2	1	1148.55	1390.63	102.11	4	4	1	74.81	85.86	9.76
-20	2	1	1360.49	1259.78	86.29	6	4	1	259.69	338.40	34.79
-18	2	1	1831.23	1627.87	52.56	8	4	1	749.54	700.38	37.95
-16	2	1	1232.98	1027.78	29.47	10	4	1	869.22	950.41	46.76
-14	2	1	3991.35	3975.74	69.11	12	4	1	363.46	361.10	88.10
-12	2	1	2442.58	2202.29	39.86	14	4	1	172.47	169.30	35.62
-10	2	1	104.89	99.43	10.20	16	4	1	626.45	643.54	49.34
-8	2	1	14856.01	15445.74	220.24	18	4	1	146.71	307.67	68.22
-6	2	1	981.76	800.30	18.56	20	4	1	66.83	398.48	56.54
-4	2	1	5534.55	5000.06	72.23	-19	5	1	575.04	713.84	140.06
-2	2	1	8544.88	7629.14	109.15	-17	5	1	118.41	187.72	44.25
0	2	1	9992.26	9063.12	138.20	-15	5	1	86.48	278.61	79.06
2	2	1	9315.72	9087.23	129.60	-13	5	1	2631.47	2474.89	131.92
4	2	1	4527.88	3884.27	80.22	-11	5	1	1576.65	1567.42	182.30
6	2	1	11163.59	10557.91	191.27	-9	5	1	186.45	261.84	40.24
8	2	1	1417.48	1425.41	26.74	-7	5	1	1296.95	1096.21	29.08
10	2	1	10167.75	10298.30	170.07	-5	5	1	1669.04	1659.95	45.37
12	2	1	700.24	669.77	28.46	-3	5	1	0.37	168.06	40.36
14	2	1	698.02	663.95	23.38	-1	5	1	433.61	437.12	13.24
16	2	1	4613.82	4673.86	104.73	1	5	1	1066.23	1097.49	21.97
18	2	1	737.98	761.93	35.75	3	5	1	2569.32	2615.23	57.42
20	2	1	439.91	520.92	71.38	5	5	1	2836.50	2693.36	58.50
22	2	1	800.82	882.81	87.20	7	5	1	383.73	398.99	32.27
24	2	1	1228.82	968.35	105.49	9	5	1	1263.39	1204.49	76.35
-23	3	1	994.47	936.36	65.30	11	5	1	2565.48	2641.66	129.67
-21	3	1	3010.35	2892.53	314.23	13	5	1	3065.11	2644.82	134.18
-19	3	1	240.10	402.25	102.78	15	5	1	540.31	503.30	70.03
-17	3	1	473.07	433.43	55.87	17	5	1	47.85	305.89	57.34
-15	3	1	546.38	537.30	21.42	-16	6	1	479.88	573.78	81.78
-13	3	1	2044.48	2144.17	39.45	-14	6	1	2239.25	2259.75	88.64
-11	3	1	1625.45	1600.49	29.82	-12	6	1	3.85	223.08	41.93
-9	3	1	820.52	786.24	16.77	-10	6	1	1127.65	1064.54	71.61
-7	3	1	12.44	115.37	15.59	-8	6	1	2637.71	2514.64	87.83
-5	3	1	4887.26	5691.20	82.54	-6	6	1	1464.33	1585.00	51.65
-3	3	1	2582.87	2698.40	43.23	-4	6	1	117.54	137.61	18.27
-1	3	1	2829.97	2655.78	39.74	-2	6	1	4612.59	4320.92	75.68
1	3	1	3399.56	3175.69	46.87	0	6	1	1847.18	1733.24	34.79
3	3	1	7854.65	7967.83	114.21	2	6	1	415.44	399.76	17.65
5	3	1	312.27	373.29	20.04	4	6	1	3628.10	3402.53	74.19
7	3	1	2416.74	2478.64	78.71	6	6	1	21.62	226.77	42.44
9	3	1	111.00	142.66	33.43	8	6	1	454.17	371.94	37.31
11	3	1	9843.84	10304.96	299.73	10	6	1	951.53	886.59	71.16
13	3	1	3843.00	3901.57	122.83	12	6	1	382.19	318.18	42.72
15	3	1	700.37	846.90	47.44	14	6	1	54.15	216.36	79.06
17	3	1	32.91	227.68	45.68	16	6	1	723.50	948.97	199.02
19	3	1	51.77	262.95	66.41	-13	7	1	74.60	273.38	58.91
21	3	1	334.77	412.53	55.42	-11	7	1	198.30	286.39	51.68
-20	4	1	3.83	316.84	187.27	-9	7	1	540.04	427.18	128.31
-18	4	1	762.82	690.00	155.19	-7	7	1	1707.94	1560.71	68.01
-16	4	1	190.06	250.12	40.39	-5	7	1	5950.12	5924.26	181.17
-14	4	1	59.15	114.31	33.11	-3	7	1	4512.77	4262.30	93.56
-12	4	1	103.18	111.87	53.71	-1	7	1	101.39	254.38	34.21
-10	4	1	39.36	254.16	46.54	1	7	1	1196.68	1210.73	92.01
-8	4	1	536.03	595.01	15.05	3	7	1	653.51	634.43	134.64
-6	4	1	42.92	84.71	17.98	5	7	1	810.11	885.45	52.70

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
7	7	1	1545.92	1506.97	68.08	-22	2	2	1580.92	1626.50	78.39
9	7	1	1646.88	1518.33	127.63	-20	2	2	106.01	187.50	64.16
11	7	1	441.73	413.36	63.48	-18	2	2	2012.89	1952.95	54.04
-10	8	1	73.12	342.27	90.59	-16	2	2	206.63	258.19	28.15
-6	8	1	11.93	314.45	88.10	-14	2	2	225.34	265.47	16.97
-4	8	1	143.51	193.82	51.05	-12	2	2	44.72	132.35	13.91
0	8	1	347.12	324.84	51.05	-10	2	2	11164.41	12328.80	204.07
2	8	1	0.19	152.26	56.93	-8	2	2	10898.49	12019.51	172.27
4	8	1	161.44	222.53	45.04	-6	2	2	123.71	286.81	13.60
6	8	1	765.06	548.73	81.55	-4	2	2	1550.85	1823.45	28.49
8	8	1	282.00	261.83	52.43	-2	2	2	967.45	774.72	14.34
-24	0	2	842.45	928.51	105.49	0	2	2	2602.91	2714.21	40.52
-22	0	2	2124.04	2393.79	105.04	2	2	2	1813.24	2896.33	43.00
-20	0	2	1082.07	1097.34	103.91	4	2	2	820.19	813.30	14.62
-18	0	2	242.78	266.62	33.22	6	2	2	11160.50	12069.15	172.49
-16	0	2	16927.91	16900.99	485.43	8	2	2	6.68	92.81	12.76
-14	0	2	2993.02	3246.27	101.15	10	2	2	143.76	143.35	14.31
-12	0	2	3097.61	3140.45	68.28	12	2	2	832.93	821.21	28.54
-10	0	2	27041.10	27519.39	553.36	14	2	2	1361.09	1257.44	33.51
-8	0	2	19189.29	20105.48	404.94	16	2	2	344.36	262.13	47.41
-6	0	2	472.68	453.97	17.02	18	2	2	230.04	311.75	41.67
-4	0	2	655.73	536.67	15.90	20	2	2	602.15	669.56	72.74
-2	0	2	3209.17	3418.71	70.71	22	2	2	714.37	618.06	78.16
0	0	2	561.65	807.96	19.75	-23	3	2	631.38	590.49	55.89
4	0	2	6715.03	7347.42	149.26	-21	3	2	0.13	170.07	56.76
6	0	2	11428.29	12151.24	283.50	-19	3	2	312.99	430.05	46.91
8	0	2	484.45	436.74	16.17	-17	3	2	41.22	126.60	22.17
10	0	2	630.67	611.40	27.62	-15	3	2	583.43	607.16	43.70
12	0	2	532.77	570.40	25.82	-13	3	2	85.99	147.33	19.83
14	0	2	2893.12	3022.95	95.20	-11	3	2	43.97	124.30	13.67
16	0	2	4005.85	3920.09	121.81	-9	3	2	3235.79	3101.88	54.31
18	0	2	648.52	652.07	41.84	-7	3	2	991.85	940.73	17.76
20	0	2	3224.31	3454.57	130.57	-5	3	2	3007.91	2947.25	44.60
-25	1	2	55.82	262.95	84.94	-3	3	2	3744.26	3965.24	58.61
-23	1	2	96.95	103.00	44.86	-1	3	2	85.88	205.86	10.08
-21	1	2	75.51	248.37	39.22	1	3	2	1053.96	1135.47	20.72
-19	1	2	948.83	829.12	37.82	3	3	2	67.54	118.59	10.80
-17	1	2	469.89	459.32	31.28	5	3	2	1326.98	1127.72	21.29
-15	1	2	623.00	584.56	23.78	7	3	2	108.72	76.62	35.08
-13	1	2	3927.02	3940.24	75.36	9	3	2	2314.40	2209.04	74.26
-11	1	2	297.76	274.33	19.43	11	3	2	3885.68	3769.14	118.46
-9	1	2	58.44	99.50	8.75	13	3	2	1031.44	903.71	145.70
-7	1	2	4924.63	5586.63	81.21	15	3	2	1539.99	1286.77	59.64
-5	1	2	46.32	106.62	6.98	17	3	2	39.16	162.09	42.95
-3	1	2	1091.47	1090.84	18.10	19	3	2	7.73	238.18	52.67
-1	1	2	5123.07	4608.91	66.80	21	3	2	171.13	148.49	46.12
1	1	2	2203.47	2308.60	34.57	-20	4	2	247.45	401.74	155.19
3	1	2	4173.71	4087.56	59.59	-18	4	2	836.95	1069.78	87.20
5	1	2	10790.82	10744.57	153.61	-16	4	2	1182.42	1458.49	67.69
7	1	2	54.75	99.20	7.27	-14	4	2	299.66	401.49	34.65
9	1	2	120.79	139.34	16.78	-12	4	2	15.55	125.41	17.68
11	1	2	194.89	237.91	11.90	-10	4	2	120.75	179.39	28.46
13	1	2	0.83	152.40	33.00	-8	4	2	506.56	564.11	33.64
15	1	2	1069.95	913.55	27.24	-6	4	2	8575.02	8408.92	154.00
17	1	2	1424.85	1375.25	99.58	-4	4	2	11968.25	12616.04	181.01
19	1	2	751.93	779.62	87.79	-2	4	2	7957.33	7792.87	112.88
21	1	2	572.79	538.97	58.73	0	4	2	40.11	97.15	13.58
23	1	2	871.77	718.07	114.98	2	4	2	792.25	972.65	20.48
-24	2	2	1528.45	1268.37	70.10	4	4	2	14.09	133.72	16.16

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
6	4	2	4994.55	4924.67	148.34	2	8	2	2003.90	2198.88	86.26
8	4	2	15409.74	15836.81	456.30	4	8	2	1609.01	1513.44	76.58
10	4	2	7242.03	7087.24	211.76	6	8	2	0.07	317.16	79.97
12	4	2	453.80	505.39	40.22	-25	1	3	303.32	173.04	59.19
14	4	2	1088.44	1128.46	55.26	-23	1	3	486.55	698.69	79.49
16	4	2	359.92	502.90	46.16	-21	1	3	279.65	380.69	38.23
18	4	2	488.00	464.49	54.67	-17	1	3	670.66	640.50	57.78
-19	5	2	651.56	608.63	56.45	-15	1	3	1844.71	1904.35	47.34
-17	5	2	335.64	339.11	49.99	-13	1	3	5376.28	5841.11	122.89
-15	5	2	4.03	278.26	52.89	-11	1	3	1516.05	1375.33	38.25
-13	5	2	679.85	722.29	65.06	-9	1	3	139.29	179.56	10.36
-11	5	2	747.05	722.93	61.41	-7	1	3	2427.89	2360.92	36.99
-9	5	2	40.00	119.19	23.44	-5	1	3	78.97	121.68	12.29
-7	5	2	10214.96	9356.76	156.59	-3	1	3	5119.67	5155.96	75.35
-5	5	2	1672.81	1538.36	31.36	-1	1	3	4464.35	5491.76	79.98
-3	5	2	1.39	119.08	20.74	1	1	3	1088.64	1387.25	23.03
-1	5	2	1207.23	1201.44	26.01	3	1	3	3241.40	3721.57	55.32
1	5	2	78.50	183.62	25.79	5	1	3	2084.06	2154.42	33.77
3	5	2	35.36	99.43	12.90	7	1	3	3621.45	3247.11	49.21
5	5	2	1.55	115.65	34.18	9	1	3	2884.40	2885.07	51.34
7	5	2	583.87	622.32	108.21	11	1	3	1349.74	1121.66	32.00
9	5	2	163.98	233.64	32.76	13	1	3	563.06	520.70	29.26
11	5	2	3165.23	2898.45	100.15	15	1	3	2782.36	2803.12	87.71
13	5	2	503.76	521.55	49.36	17	1	3	1592.48	1492.71	78.92
15	5	2	17.45	178.46	66.87	19	1	3	2717.65	2561.16	352.40
17	5	2	712.47	720.13	61.77	21	1	3	2802.64	2423.21	93.58
-16	6	2	2240.67	2590.65	139.15	-24	2	3	2219.67	2134.58	162.20
-14	6	2	102.73	280.21	57.83	-22	2	3	682.56	717.91	61.00
-12	6	2	80.58	293.52	49.40	-20	2	3	658.69	663.50	35.48
-10	6	2	1116.56	910.42	227.25	-18	2	3	1970.97	1996.49	65.15
-8	6	2	110.57	220.68	27.32	-16	2	3	2275.49	1924.14	49.69
-6	6	2	704.76	741.43	33.59	-14	2	3	1707.76	1525.22	50.28
-4	6	2	96.59	188.22	19.40	-12	2	3	2641.75	2448.98	45.71
-2	6	2	1960.39	1965.32	48.24	-10	2	3	5876.79	5319.59	90.99
0	6	2	0.27	163.14	33.84	-8	2	3	134.29	216.73	13.57
2	6	2	2162.05	2164.16	51.00	-6	2	3	13123.11	12870.69	184.62
4	6	2	0.93	187.11	42.47	-4	2	3	2546.87	2394.74	37.16
6	6	2	294.81	438.38	49.70	-2	2	3	436.76	549.09	13.15
8	6	2	1643.13	1499.03	65.94	0	2	3	11467.87	11331.84	162.49
10	6	2	664.35	827.62	99.62	2	2	3	5595.51	5431.97	79.38
12	6	2	271.47	383.63	64.38	4	2	3	1333.16	1225.00	21.79
14	6	2	471.11	571.88	70.03	6	2	3	2135.50	2039.55	36.92
-13	7	2	1799.52	1660.03	137.80	8	2	3	8150.05	7476.78	125.12
-11	7	2	724.21	760.41	57.93	10	2	3	412.90	340.42	17.75
-9	7	2	62.37	379.96	71.38	12	2	3	2294.17	2445.16	45.25
-7	7	2	314.29	466.48	63.70	14	2	3	1081.40	1149.32	34.08
-5	7	2	292.06	299.78	30.25	18	2	3	2113.01	2212.46	169.20
-3	7	2	135.22	184.29	32.36	20	2	3	200.41	448.55	95.78
-1	7	2	1242.76	1190.68	76.31	-21	3	3	852.63	874.48	70.93
1	7	2	66.59	127.41	60.09	-19	3	3	283.70	334.00	44.94
3	7	2	29.17	229.99	80.42	-17	3	3	69.71	213.77	26.08
5	7	2	737.42	821.02	54.31	-15	3	3	15.81	105.49	25.76
7	7	2	2.34	179.82	77.71	-13	3	3	194.04	212.48	15.40
9	7	2	19.45	216.81	49.90	-11	3	3	2434.32	2286.21	43.38
11	7	2	30.36	276.31	53.13	-9	3	3	2842.78	2823.12	61.65
-10	8	2	2604.80	2536.98	116.34	-7	3	3	4812.19	4733.50	81.26
-8	8	2	726.29	718.32	93.97	-5	3	3	64.36	147.42	12.10
-6	8	2	105.11	203.63	56.02	-3	3	3	1163.98	1254.93	24.54
0	8	2	1247.28	1023.32	77.71	-1	3	3	480.66	633.44	24.45

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
1	3	3	6919.18	6797.72	113.93	8	6	3	24.38	229.61	45.92
3	3	3	11182.65	11013.05	182.47	10	6	3	1121.08	1189.42	71.61
5	3	3	6848.70	6792.55	113.74	12	6	3	1857.86	1996.17	86.32
7	3	3	10.03	105.76	15.15	-13	7	3	1124.98	1152.80	100.30
9	3	3	96.58	145.05	19.29	-11	7	3	17.63	308.81	86.29
11	3	3	2.86	130.08	16.69	-9	7	3	287.31	479.36	69.13
13	3	3	670.71	721.82	113.18	-7	7	3	56.32	179.91	59.19
15	3	3	428.76	591.71	81.10	-5	7	3	931.82	825.19	33.60
17	3	3	1009.83	1201.30	228.84	-3	7	3	1039.91	1020.06	87.54
19	3	3	316.25	422.61	52.20	-1	7	3	3103.08	2878.53	97.20
-20	4	3	25.96	115.21	72.29	1	7	3	622.82	586.82	107.75
-18	4	3	0.19	233.13	83.58	3	7	3	4.31	254.81	69.13
-16	4	3	595.20	536.24	37.79	7	7	3	306.71	319.95	116.56
-14	4	3	717.59	812.18	67.82	9	7	3	2323.89	2074.49	86.70
-12	4	3	7.49	154.61	38.66	-10	8	3	838.58	572.71	59.36
-10	4	3	19.57	146.33	31.59	-8	8	3	276.34	244.47	89.00
-8	4	3	252.76	276.25	16.20	-6	8	3	151.70	307.22	68.67
-6	4	3	1133.69	999.50	25.98	0	8	3	0.54	283.84	52.47
-4	4	3	538.72	533.27	21.63	2	8	3	5.86	239.13	60.38
-2	4	3	495.53	471.01	36.94	4	8	3	77.42	234.03	75.45
0	4	3	1429.22	1485.09	37.22	-24	0	4	562.81	567.01	87.20
2	4	3	2133.34	1820.91	37.79	-22	0	4	1.69	264.58	69.07
4	4	3	425.83	392.32	24.04	-20	0	4	1377.27	1503.95	110.69
6	4	3	52.63	169.58	27.36	-18	0	4	6187.97	6044.20	185.64
8	4	3	822.10	795.66	38.54	-16	0	4	1763.09	1490.33	104.59
10	4	3	57.69	247.09	43.30	-14	0	4	11995.61	11799.77	343.15
12	4	3	31.35	235.85	77.71	-12	0	4	695.71	875.90	40.56
14	4	3	616.81	627.48	63.48	-10	0	4	1059.41	1274.60	49.70
16	4	3	724.96	610.11	50.87	-8	0	4	9222.71	9344.72	271.02
18	4	3	76.53	240.81	70.93	-6	0	4	225.78	181.06	23.15
-17	5	3	31.23	345.20	86.29	-4	0	4	1882.99	1885.96	43.85
-15	5	3	156.85	260.10	48.72	-2	0	4	5163.04	5408.68	112.76
-13	5	3	151.50	245.00	49.25	0	0	4	660.93	662.30	21.57
-11	5	3	4357.08	4177.73	92.18	2	0	4	1436.93	1215.43	32.93
-9	5	3	1447.23	1416.13	45.98	4	0	4	29646.51	32979.02	663.31
-7	5	3	163.90	250.78	23.48	6	0	4	10991.69	11737.31	337.99
-5	5	3	305.43	359.69	24.19	8	0	4	178.14	202.57	28.01
-3	5	3	818.51	834.42	27.54	10	0	4	7765.93	7454.07	218.83
-1	5	3	333.59	358.21	33.33	12	0	4	679.47	613.62	60.77
1	5	3	1461.75	1573.33	50.95	14	0	4	1604.34	1630.93	64.37
3	5	3	5706.97	5715.23	97.46	16	0	4	2360.53	2103.28	77.92
5	5	3	2162.00	1975.67	55.89	18	0	4	1501.65	1620.15	98.94
7	5	3	1826.39	1732.98	119.27	-23	1	4	75.03	246.85	46.74
9	5	3	16.53	186.21	42.09	-21	1	4	60.14	344.63	45.43
11	5	3	309.87	369.93	153.61	-19	1	4	3.05	296.18	92.70
13	5	3	488.01	525.79	51.53	-17	1	4	684.23	706.54	59.28
15	5	3	638.83	725.72	86.07	-15	1	4	463.75	428.98	24.67
-16	6	3	1604.46	1692.60	212.57	-13	1	4	835.26	781.32	29.93
-14	6	3	15.42	329.54	73.19	-11	1	4	5911.24	5869.12	123.74
-12	6	3	2498.14	2566.52	96.94	-9	1	4	199.75	201.06	16.76
-10	6	3	93.69	312.64	70.93	-7	1	4	109.38	146.50	29.90
-8	6	3	655.32	543.49	30.52	-5	1	4	424.42	607.72	30.91
-6	6	3	1168.92	1290.87	56.64	-3	1	4	15.42	111.49	13.44
-4	6	3	419.41	586.03	65.99	-1	1	4	1202.45	1006.77	23.42
-2	6	3	133.29	197.79	23.81	1	1	4	2071.47	2019.48	37.78
0	6	3	1246.87	1137.98	52.66	3	1	4	2064.45	2067.26	38.48
2	6	3	617.66	539.15	35.34	5	1	4	2011.84	1833.09	35.26
4	6	3	266.42	395.03	49.70	7	1	4	4975.17	4882.79	84.12
6	6	3	2327.76	2138.52	80.61	9	1	4	26.01	154.00	21.06

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
11	1	4	29.73	150.72	34.24	6	4	4	344.57	299.39	29.08
13	1	4	63.28	262.72	45.58	8	4	4	163.65	230.97	27.48
15	1	4	5.39	153.02	29.74	10	4	4	1943.59	2068.62	105.95
17	1	4	516.18	399.46	37.25	12	4	4	3728.87	3669.30	186.59
19	1	4	835.12	815.45	232.45	14	4	4	358.29	432.36	50.37
-22	2	4	227.82	312.78	51.18	16	4	4	568.07	588.35	123.79
-20	2	4	1429.61	1455.24	48.11	-17	5	4	751.53	748.71	117.02
-18	2	4	1821.06	1976.78	67.89	-15	5	4	403.65	365.56	46.82
-16	2	4	3720.37	3452.62	79.72	-13	5	4	27.13	139.97	44.38
-14	2	4	540.20	589.02	48.39	-11	5	4	0.38	249.05	62.11
-12	2	4	1825.45	1872.90	47.85	-9	5	4	228.49	318.27	52.56
-10	2	4	42.36	161.18	22.56	-7	5	4	13.33	217.82	26.93
-8	2	4	1600.88	1746.64	42.97	-5	5	4	3704.51	3120.15	72.45
-6	2	4	0.49	129.47	19.24	-3	5	4	579.33	537.60	25.31
-4	2	4	31.11	122.07	19.17	-1	5	4	0.88	261.89	38.93
-2	2	4	1751.60	1687.05	32.97	1	5	4	1584.35	1266.18	37.89
0	2	4	1159.12	1233.61	27.07	3	5	4	0.16	140.75	30.98
2	2	4	170.77	239.52	12.47	5	5	4	42.05	188.05	38.59
4	2	4	96.34	89.69	12.93	7	5	4	333.36	441.27	139.83
6	2	4	603.06	539.57	24.45	9	5	4	377.39	517.53	47.02
8	2	4	534.51	653.94	34.31	11	5	4	434.04	499.71	106.85
10	2	4	2679.01	2559.39	54.16	13	5	4	1958.53	2094.20	89.74
12	2	4	324.37	293.38	22.92	-14	6	4	2060.53	1982.00	191.34
14	2	4	1900.24	1865.59	49.90	-12	6	4	553.40	643.86	63.70
16	2	4	1050.58	1013.11	110.24	-10	6	4	1103.00	1016.58	97.00
18	2	4	122.99	197.89	65.51	-8	6	4	0.40	225.98	49.17
20	2	4	1130.74	1110.53	70.55	-6	6	4	456.95	432.02	28.33
-21	3	4	443.70	462.53	60.46	-4	6	4	146.14	213.90	33.98
-19	3	4	572.91	590.32	63.31	-2	6	4	743.74	711.62	33.53
-17	3	4	235.00	308.67	36.48	0	6	4	3020.29	2982.92	172.16
-15	3	4	36.52	190.73	27.20	4	6	4	1.86	221.10	46.53
-13	3	4	212.92	230.42	24.13	6	6	4	128.76	235.17	45.66
-11	3	4	399.07	370.56	22.13	8	6	4	232.68	353.32	90.36
-9	3	4	3.46	176.36	24.00	10	6	4	5.51	240.81	75.90
-7	3	4	1870.76	1797.47	58.88	-11	7	4	766.22	562.39	73.64
-5	3	4	3947.72	4123.98	88.56	-9	7	4	4.66	292.31	102.11
-3	3	4	2992.42	2825.94	62.85	-7	7	4	65.90	254.23	50.05
-1	3	4	3820.23	3443.23	61.04	-5	7	4	6.69	146.09	35.96
1	3	4	10.20	136.61	26.96	-3	7	4	0.46	302.69	82.63
3	3	4	22.63	187.21	19.58	-1	7	4	358.13	354.61	46.02
5	3	4	46.77	129.77	14.81	1	7	4	1171.10	1194.10	90.81
7	3	4	509.50	439.84	16.22	3	7	4	67.83	274.24	77.26
9	3	4	42.83	151.84	24.40	5	7	4	727.35	834.62	115.66
11	3	4	509.74	473.67	38.47	7	7	4	1783.55	1836.05	83.35
13	3	4	3199.37	3066.26	204.89	0	8	4	176.93	190.21	79.52
15	3	4	183.08	212.35	54.67	2	8	4	539.11	436.45	53.89
17	3	4	840.29	639.06	52.67	-23	1	5	892.83	770.92	61.30
-18	4	4	39.78	132.50	47.38	-21	1	5	1466.31	1449.76	62.06
-16	4	4	1729.30	1587.92	47.58	-19	1	5	601.69	619.06	35.92
-14	4	4	1547.87	1600.26	52.89	-17	1	5	485.68	466.95	48.84
-12	4	4	1560.28	1734.66	47.10	-15	1	5	2946.13	2842.57	94.30
-10	4	4	717.87	694.01	29.88	-13	1	5	1125.33	1326.07	39.97
-8	4	4	2610.59	2578.08	60.62	-11	1	5	54.59	139.12	21.77
-6	4	4	5586.89	5918.20	125.01	-9	1	5	236.33	313.22	47.93
-4	4	4	4296.62	4124.83	89.40	-7	1	5	1377.52	1277.23	37.30
-2	4	4	17678.30	18044.41	365.77	-5	1	5	1506.76	1508.80	39.44
0	4	4	9908.75	9656.10	161.93	-3	1	5	831.06	664.25	35.15
2	4	4	26.75	128.76	25.66	-1	1	5	13214.21	12879.31	262.60
4	4	4	126.34	151.52	19.53	1	1	5	1005.75	1039.99	30.68

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
3	1	5	197.69	251.80	19.26	8	4	5	229.79	305.81	40.91
5	1	5	6491.49	6027.29	126.97	10	4	5	17.46	65.96	62.35
7	1	5	340.60	311.86	29.02	12	4	5	81.53	190.21	90.36
9	1	5	5886.11	5680.69	121.35	14	4	5	312.11	334.78	76.81
11	1	5	2428.43	2315.32	57.91	-15	5	5	752.19	797.50	67.52
13	1	5	1176.96	1247.00	44.01	-13	5	5	44.67	195.89	32.02
15	1	5	74.67	263.30	81.27	-11	5	5	1092.69	1016.75	44.60
17	1	5	41.67	140.06	67.32	-9	5	5	2832.54	2597.95	76.13
19	1	5	34.67	302.70	80.42	-7	5	5	3757.20	3806.91	87.69
-22	2	5	2331.67	2038.96	121.08	-5	5	5	1078.82	1002.77	37.41
-20	2	5	1030.01	1022.31	79.88	-3	5	5	95.10	335.81	77.94
-18	2	5	34.69	170.85	38.02	-1	5	5	33.93	200.34	28.66
-16	2	5	3041.22	2953.61	110.66	1	5	5	599.68	628.82	43.17
-14	2	5	2821.98	2349.34	59.86	3	5	5	56.14	220.62	33.74
-12	2	5	437.23	354.02	24.81	5	5	5	585.12	532.57	45.67
-10	2	5	1646.22	1795.87	47.05	7	5	5	813.76	672.93	51.91
-8	2	5	7236.33	6405.75	135.33	9	5	5	33.60	253.10	53.67
-6	2	5	22.61	166.96	28.31	-12	6	5	12.36	293.11	86.75
-4	2	5	3463.65	3495.59	77.06	-10	6	5	1601.46	1299.81	46.45
-2	2	5	2418.74	2215.81	52.37	-8	6	5	6.58	163.24	53.54
0	2	5	39.17	147.35	19.50	-6	6	5	1008.00	855.62	87.19
2	2	5	4308.67	4250.81	92.19	-4	6	5	1979.08	1707.95	76.15
4	2	5	1030.81	1106.59	47.54	-2	6	5	373.33	434.58	32.38
6	2	5	28.94	116.70	23.97	2	6	5	2176.38	2163.96	85.74
8	2	5	1052.88	857.05	30.71	4	6	5	983.88	794.86	117.69
10	2	5	2369.55	2336.18	74.80	6	6	5	234.34	336.74	48.80
12	2	5	329.28	364.14	27.84	-9	7	5	64.58	158.06	105.49
14	2	5	523.61	672.80	151.35	-7	7	5	18.67	118.46	73.19
16	2	5	690.90	576.97	157.90	-5	7	5	47.35	205.66	41.77
-19	3	5	857.43	819.65	57.93	-3	7	5	49.23	268.82	91.26
-17	3	5	947.47	903.10	69.84	-1	7	5	1384.26	1144.40	92.17
-15	3	5	372.91	412.09	47.20	1	7	5	5401.20	5539.79	178.09
-13	3	5	193.67	203.94	27.74	-20	0	6	740.50	651.84	180.72
-11	3	5	2295.25	2235.66	56.52	-18	0	6	575.21	695.86	132.83
-9	3	5	407.60	412.71	55.17	-16	0	6	983.16	920.36	61.67
-7	3	5	7786.51	7565.65	158.58	-14	0	6	57.88	298.25	51.59
-5	3	5	5901.46	5555.11	118.40	-12	0	6	2053.55	2104.68	78.03
-3	3	5	84.29	192.75	24.86	-10	0	6	318.01	480.90	39.13
-1	3	5	97.39	169.17	27.38	-8	0	6	0.59	161.37	34.34
1	3	5	938.24	931.11	30.26	-6	0	6	14087.48	13377.79	388.31
3	3	5	732.24	721.21	27.80	-4	0	6	5288.15	5223.28	159.25
5	3	5	77.18	166.51	21.59	-2	0	6	1016.77	921.87	45.20
7	3	5	2681.17	2510.33	62.08	0	0	6	1313.46	1099.79	48.45
9	3	5	1078.45	1146.28	37.62	2	0	6	1336.73	1480.76	58.78
11	3	5	91.78	124.63	37.22	4	0	6	3049.35	2867.50	122.89
13	3	5	53.89	252.42	52.69	6	0	6	7104.14	7721.92	358.50
15	3	5	2169.73	2213.18	90.62	8	0	6	5125.10	5214.95	222.51
-16	4	5	257.10	465.13	34.79	10	0	6	1489.67	1325.42	100.98
-14	4	5	1374.04	1152.32	68.15	12	0	6	169.16	235.95	81.10
-12	4	5	113.95	187.72	39.35	14	0	6	20.66	249.19	52.07
-10	4	5	16.29	248.40	37.24	-21	1	6	0.32	304.80	68.63
-8	4	5	652.12	599.94	33.78	-19	1	6	127.72	264.20	68.88
-6	4	5	17.93	282.36	84.97	-17	1	6	44.72	221.59	38.84
-4	4	5	0.99	239.52	27.28	-15	1	6	463.05	450.10	31.97
-2	4	5	509.92	602.35	36.78	-13	1	6	723.82	679.29	32.74
0	4	5	1569.78	1504.97	72.32	-11	1	6	686.15	623.77	30.28
2	4	5	115.71	266.39	62.15	-9	1	6	4229.30	4164.96	93.19
4	4	5	182.11	238.71	46.89	-7	1	6	219.91	347.84	31.42
6	4	5	59.62	223.21	27.07	-5	1	6	25.53	175.64	37.37

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
-3	1	6	63.24	162.14	24.82	-13	5	6	141.01	341.17	50.72
-1	1	6	9.56	229.46	30.85	-11	5	6	4.10	171.11	37.37
1	1	6	561.41	537.25	26.56	-9	5	6	75.76	295.22	63.63
3	1	6	1085.00	1067.26	52.20	-7	5	6	378.63	386.52	100.90
5	1	6	1201.12	1160.15	36.73	-5	5	6	144.00	371.00	158.58
7	1	6	1228.44	1132.10	50.67	-3	5	6	2488.88	2614.87	77.65
9	1	6	2323.08	2189.22	319.42	-1	5	6	1319.39	1399.06	46.87
11	1	6	188.38	179.42	34.64	1	5	6	32.37	264.20	35.04
13	1	6	48.89	191.05	44.71	3	5	6	1587.81	1530.48	71.02
15	1	6	315.98	511.44	87.20	5	5	6	154.04	348.34	74.55
-20	2	6	1818.81	1701.01	80.82	7	5	6	51.10	489.30	81.78
-18	2	6	885.44	973.12	54.96	-10	6	6	926.58	936.82	44.66
-16	2	6	13.14	218.40	63.08	-8	6	6	606.55	551.38	102.83
-14	2	6	540.81	543.13	48.02	-6	6	6	250.29	297.83	104.91
-12	2	6	2565.29	2753.54	68.46	-4	6	6	704.67	712.29	69.58
-10	2	6	1829.16	1872.48	51.32	-2	6	6	101.09	240.69	56.32
-8	2	6	177.22	244.96	24.39	0	6	6	413.53	554.03	56.05
-6	2	6	3942.57	3687.90	83.41	2	6	6	919.61	858.53	62.30
-4	2	6	3131.60	3232.13	74.06	-17	1	7	389.15	515.38	64.56
-2	2	6	34.66	196.90	28.43	-15	1	7	498.02	476.23	36.98
0	2	6	1276.20	1265.18	60.28	-13	1	7	850.01	871.60	76.80
2	2	6	5.39	196.70	44.17	-11	1	7	5111.03	4546.30	103.89
4	2	6	376.13	447.30	62.54	-9	1	7	2479.60	2350.03	61.93
6	2	6	24.35	189.63	34.24	-7	1	7	82.13	185.46	28.87
8	2	6	194.28	203.35	26.70	-5	1	7	813.65	775.10	55.30
10	2	6	2309.93	2437.99	63.83	-3	1	7	400.88	456.43	29.61
12	2	6	174.29	253.66	49.20	-1	1	7	1667.13	1363.02	43.25
14	2	6	7.02	376.79	57.46	1	1	7	5265.61	5150.75	113.78
-19	3	6	880.86	784.95	75.90	3	1	7	866.15	775.82	34.83
-17	3	6	983.98	803.94	46.49	5	1	7	406.05	455.23	32.05
-15	3	6	179.46	246.61	35.57	7	1	7	510.52	528.99	49.41
-13	3	6	82.41	312.54	33.74	9	1	7	232.03	252.22	44.33
-11	3	6	29.05	252.15	39.09	11	1	7	294.01	359.80	42.16
-9	3	6	346.28	374.46	33.28	13	1	7	706.52	546.94	74.77
-7	3	6	15.62	192.29	27.93	-18	2	7	1121.24	1017.60	67.67
-5	3	6	449.56	473.15	33.91	-16	2	7	101.19	379.78	55.69
-3	3	6	3532.38	3436.98	79.14	-14	2	7	1910.14	1795.58	56.66
-1	3	6	612.43	686.09	39.45	-12	2	7	1123.16	1109.12	61.30
1	3	6	2212.69	2002.49	62.18	-10	2	7	10.19	315.81	56.15
3	3	6	49.05	160.57	36.86	-8	2	7	728.53	822.31	41.01
5	3	6	125.27	236.39	51.65	-6	2	7	2975.76	2635.07	67.10
7	3	6	671.85	578.27	86.05	-4	2	7	114.26	199.17	28.33
9	3	6	384.10	436.91	55.80	-2	2	7	689.50	706.52	39.94
11	3	6	32.87	172.62	86.97	0	2	7	1385.95	1217.97	48.32
13	3	6	487.64	562.57	136.89	2	2	7	17.17	183.91	30.78
-16	4	6	2967.67	3020.25	108.76	4	2	7	2083.66	2075.05	57.01
-14	4	6	248.69	289.96	43.30	6	2	7	357.32	408.68	36.65
-12	4	6	2869.19	2677.43	80.14	8	2	7	2.94	223.54	48.81
-10	4	6	2326.08	2279.99	61.97	10	2	7	1370.63	1165.19	66.71
-8	4	6	207.08	309.44	31.28	-17	3	7	1290.67	1087.28	76.13
-6	4	6	232.01	425.58	45.01	-15	3	7	1006.28	1091.66	175.30
-4	4	6	29.09	255.53	37.38	-13	3	7	22.63	381.39	60.43
-2	4	6	801.12	897.31	60.26	-11	3	7	62.15	293.75	43.34
0	4	6	2178.69	2203.02	64.36	-9	3	7	56.16	197.39	30.35
2	4	6	3685.48	3554.49	82.77	-7	3	7	366.09	449.77	50.93
4	4	6	249.03	422.61	63.94	-5	3	7	839.77	751.68	42.03
6	4	6	14.12	500.25	164.68	-3	3	7	1233.71	1077.96	52.10
8	4	6	1.27	250.02	52.38	-1	3	7	11.89	216.08	40.29
10	4	6	1560.02	1420.90	107.08	1	3	7	4.74	268.84	50.02



## Kapitel 7: Anhang

h	k	l	$F_c$	$F_o$	$\sigma$	h	k	l	$F_c$	$F_o$	$\sigma$
3	3	7	80.01	123.01	32.26	-13	1	8	310.95	379.51	81.32
5	3	7	1794.52	1728.34	52.68	-11	1	8	613.51	503.68	62.53
7	3	7	2201.04	2179.93	211.67	-9	1	8	661.30	689.66	38.78
-16	4	7	684.49	868.36	91.71	-7	1	8	2391.47	2432.90	66.84
-12	4	7	300.61	458.55	160.84	-5	1	8	337.95	349.23	43.82
-10	4	7	16.33	411.20	124.29	-3	1	8	21.70	230.20	41.62
-8	4	7	222.26	341.18	38.90	-1	1	8	503.70	398.89	35.02
-6	4	7	26.04	344.82	95.01	1	1	8	49.62	283.08	38.66
-4	4	7	132.52	312.87	40.09	3	1	8	171.33	300.64	61.38
-2	4	7	457.83	448.33	33.38	5	1	8	989.48	881.46	42.26
0	4	7	78.75	426.16	139.52	7	1	8	813.23	753.86	122.30
2	4	7	336.82	459.65	39.75	9	1	8	561.43	763.99	85.84
4	4	7	40.71	136.67	51.30	-12	2	8	1059.48	844.87	62.94
-13	5	7	195.15	426.95	78.16	-10	2	8	785.52	704.56	46.12
-9	5	7	89.72	227.70	57.25	-8	2	8	16.59	230.44	60.06
-7	5	7	2128.19	2425.74	91.83	-6	2	8	221.03	263.53	33.00
-5	5	7	472.25	638.44	56.10	-4	2	8	1172.53	1152.51	55.63
-3	5	7	402.98	501.68	98.21	-2	2	8	526.30	613.12	37.38
-1	5	7	112.58	328.45	79.29	0	2	8	430.00	479.03	66.42
-12	0	8	500.88	469.89	131.02	2	2	8	192.45	240.06	48.88
-10	0	8	1288.37	1245.68	65.15	4	2	8	944.42	918.80	77.01
-8	0	8	2320.14	2157.81	86.34	6	2	8	0.43	90.81	75.00
-6	0	8	16.70	74.09	51.96	-7	3	8	292.87	292.53	65.06
-4	0	8	5912.02	5882.57	210.76	-5	3	8	10.26	278.62	46.34
-2	0	8	1295.26	1313.54	66.76	-3	3	8	273.93	259.05	51.59
0	0	8	1532.46	1580.85	72.68	-1	3	8	4226.39	3944.51	145.54
2	0	8	51.46	372.65	87.65	1	3	8	533.73	512.65	51.47
4	0	8	126.22	222.34	50.04	3	3	8	802.87	705.00	56.22
6	0	8	423.03	469.72	62.57	-6	4	8	40.19	98.04	73.19
8	0	8	484.35	527.89	54.94	-4	4	8	127.08	304.51	81.32
						0	4	8	486.04	687.18	83.13

7.2.2 NaAl[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>]

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
2	0	0	17595.62	17777.70	569.00	3	9	0	48.21	-4.31	246.22
4	0	0	3520.58	2555.54	270.85	5	9	0	11.60	-11.87	230.92
6	0	0	0.14	-33.51	189.46	0	10	0	201.77	246.56	576.53
8	0	0	255.98	83.90	243.31	2	10	0	45.07	62.21	348.28
10	0	0	1.07	-211.33	502.51	4	10	0	2168.12	2332.33	299.68
12	0	0	1483.84	1139.06	332.81	-11	1	1	1309.36	1430.82	178.73
1	1	0	16.54	8.50	204.34	-9	1	1	121.68	233.45	192.48
3	1	0	11237.51	12802.10	280.54	-7	1	1	3229.92	3069.94	173.07
5	1	0	19268.61	19683.18	281.18	-5	1	1	5474.56	5699.59	212.99
7	1	0	534.63	595.54	153.78	-3	1	1	1771.93	1732.29	219.00
9	1	0	265.32	280.68	180.63	-1	1	1	898.55	777.30	263.00
11	1	0	341.04	728.55	242.48	1	1	1	1289.13	1218.73	253.91
0	2	0	1283.84	1360.46	315.31	3	1	1	813.23	877.31	179.81
2	2	0	114.44	120.37	197.63	5	1	1	1277.57	1069.65	172.39
4	2	0	31.07	2.15	146.56	7	1	1	387.68	418.93	153.23
6	2	0	26.81	330.94	164.85	9	1	1	71.14	290.41	180.85
8	2	0	21.15	0.99	156.93	11	1	1	11.52	249.78	192.69
10	2	0	1422.40	1655.47	209.42	-12	2	1	171.39	-49.20	214.06
12	2	0	469.59	304.47	216.99	-10	2	1	158.53	39.46	222.71
1	3	0	696.60	826.23	185.25	-8	2	1	790.47	945.12	172.02
3	3	0	704.90	824.50	177.43	-6	2	1	2721.33	2491.31	183.98
5	3	0	1742.75	1800.86	181.29	-4	2	1	5046.93	5615.61	221.22
7	3	0	3550.17	3430.11	176.25	-2	2	1	20345.47	20967.18	414.69
9	3	0	64.36	-69.89	189.45	0	2	1	2999.85	3340.06	295.55
11	3	0	996.43	1242.86	237.32	2	2	1	8145.09	8253.15	255.16
0	4	0	8766.24	9684.22	648.93	4	2	1	412.66	296.44	165.64
2	4	0	1733.72	1485.68	193.76	6	2	1	712.43	656.33	143.86
4	4	0	646.56	728.81	184.61	8	2	1	48.14	129.39	180.80
6	4	0	1355.19	1380.77	179.17	10	2	1	185.14	6.59	269.58
8	4	0	2018.75	1894.39	205.57	-11	3	1	1221.25	1451.59	242.68
10	4	0	770.60	1026.11	244.57	-9	3	1	400.66	180.52	202.31
1	5	0	1.17	36.51	199.19	-7	3	1	36.81	82.72	152.25
3	5	0	269.89	315.22	181.35	-5	3	1	119.18	184.94	164.10
5	5	0	5697.12	5464.29	214.64	-3	3	1	2013.72	1889.69	193.24
7	5	0	246.47	-177.36	223.57	-1	3	1	190.55	83.84	205.96
9	5	0	117.61	52.84	232.09	1	3	1	739.99	1049.67	178.98
11	5	0	32.81	380.05	287.68	3	3	1	7581.59	7345.17	225.77
0	6	0	11314.27	11158.49	626.44	5	3	1	13951.07	13783.93	253.34
2	6	0	9424.78	9130.05	258.51	7	3	1	12557.30	12310.64	236.22
4	6	0	875.91	808.01	188.01	9	3	1	2264.18	2344.10	200.07
6	6	0	1324.95	1512.46	250.43	11	3	1	852.89	991.83	220.85
8	6	0	446.40	347.17	234.63	-12	4	1	1.09	239.50	236.88
10	6	0	1.82	24.97	240.74	-10	4	1	551.18	761.04	186.00
1	7	0	60.47	101.40	204.92	-8	4	1	2857.90	3067.38	232.93
3	7	0	1686.09	1697.87	229.88	-6	4	1	3451.73	3258.52	195.34
5	7	0	1353.61	1458.09	239.22	-4	4	1	159.03	-90.50	166.46
7	7	0	2254.97	2755.99	350.38	-2	4	1	215.08	80.57	176.87
9	7	0	2.37	-240.07	240.07	0	4	1	11795.46	12006.76	337.33
0	8	0	192.51	105.47	407.79	2	4	1	7628.61	7860.98	228.54
2	8	0	1277.32	1434.20	263.77	4	4	1	1415.36	1494.81	181.35
4	8	0	3.51	141.81	215.27	6	4	1	868.08	844.36	145.92
6	8	0	126.02	-68.85	220.05	8	4	1	402.37	284.15	201.60
8	8	0	150.18	-54.24	245.00	10	4	1	1582.48	1427.02	343.36
1	9	0	135.63	66.94	317.08	-11	5	1	565.20	184.21	242.95

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
-9	5	1	3978.99	4102.29	244.76	10	0	2	6614.41	7246.35	311.84
-7	5	1	818.04	903.16	222.69	-13	1	2	1244.36	588.92	192.29
-5	5	1	5446.84	5223.93	212.58	-11	1	2	169.04	302.60	162.12
-3	5	1	713.83	662.67	172.97	-9	1	2	197.54	290.49	173.60
-1	5	1	4.13	27.18	171.73	-7	1	2	860.13	817.35	143.84
1	5	1	285.01	251.07	215.63	-5	1	2	930.44	1062.13	157.99
3	5	1	340.26	320.37	162.67	-3	1	2	995.16	1000.02	175.25
5	5	1	5023.60	4785.36	213.10	-1	1	2	9333.21	9572.44	319.76
7	5	1	27.14	-77.07	222.83	1	1	2	6572.77	6243.26	219.98
9	5	1	319.32	384.62	235.37	3	1	2	478.97	517.46	141.93
-10	6	1	14.65	333.15	236.19	5	1	2	9054.76	8984.48	210.84
-8	6	1	13.93	93.76	229.11	7	1	2	1611.07	1555.20	198.96
-6	6	1	372.94	265.21	219.90	9	1	2	151.55	177.67	184.60
-4	6	1	5968.46	5735.77	233.22	11	1	2	738.82	564.05	200.30
-2	6	1	1622.30	1599.49	214.93	-12	2	2	1524.35	1276.07	240.99
0	6	1	4556.07	4409.36	309.45	-10	2	2	1864.63	1923.60	183.59
2	6	1	48.93	120.83	167.49	-8	2	2	5297.72	5042.60	175.39
4	6	1	536.82	531.34	176.32	-6	2	2	3407.24	3177.59	163.94
6	6	1	47.89	-170.16	226.54	-4	2	2	1006.70	822.34	157.35
8	6	1	97.65	472.03	229.90	-2	2	2	6816.84	6390.82	276.27
-9	7	1	227.90	336.38	243.77	0	2	2	24033.45	25913.35	350.39
-7	7	1	8.63	39.15	230.96	2	2	2	5036.37	4916.67	206.04
-5	7	1	20.14	17.89	243.33	4	2	2	857.18	879.31	134.85
-3	7	1	839.61	855.56	223.15	6	2	2	2.51	-84.30	139.51
-1	7	1	1603.03	1422.38	219.94	8	2	2	0.15	-199.75	199.75
1	7	1	5244.68	5171.27	356.55	10	2	2	102.15	-124.30	214.52
3	7	1	532.04	511.72	223.42	-11	3	2	1436.58	1576.08	214.48
5	7	1	348.54	478.76	217.04	-9	3	2	503.88	526.56	222.20
7	7	1	21.66	-248.87	248.87	-7	3	2	48.13	97.19	179.09
-8	8	1	49.97	-145.84	243.88	-5	3	2	144.44	62.40	166.24
-6	8	1	125.62	146.36	236.74	-3	3	2	294.47	295.36	171.81
-4	8	1	1.80	-110.23	219.77	-1	3	2	114.00	102.76	213.34
-2	8	1	160.76	167.59	245.29	1	3	2	2144.06	2340.73	178.73
0	8	1	1943.85	1936.69	361.65	3	3	2	7863.20	7918.57	232.36
2	8	1	14.02	181.22	317.95	5	3	2	7.24	54.21	149.72
4	8	1	11.07	-13.88	224.24	7	3	2	884.59	858.87	222.23
6	8	1	43.21	63.03	217.95	9	3	2	2.32	-89.87	208.32
-7	9	1	41.03	52.67	268.86	-12	4	2	54.30	-198.03	224.64
-5	9	1	183.67	280.91	219.05	-10	4	2	315.71	552.52	186.85
-3	9	1	7.27	89.33	253.12	-8	4	2	1214.67	1268.77	224.03
-1	9	1	1532.13	1535.28	421.20	-6	4	2	11.09	17.75	168.30
1	9	1	737.19	1099.47	406.20	-4	4	2	4470.47	4410.27	207.60
3	9	1	615.55	571.45	409.75	-2	4	2	217.27	290.47	193.39
5	9	1	3330.90	3360.65	251.21	0	4	2	6125.22	5632.01	252.55
-4	10	1	1265.55	1234.49	273.56	2	4	2	1924.93	1818.23	174.32
-2	10	1	305.97	315.25	355.15	4	4	2	7.46	135.46	158.21
0	10	1	3657.25	3800.35	460.89	6	4	2	92.94	-28.80	219.13
2	10	1	188.12	483.02	366.84	8	4	2	725.53	646.43	234.41
-12	0	2	4.37	525.39	230.54	10	4	2	10.83	-185.48	185.89
-10	0	2	593.32	683.15	314.34	-11	5	2	1.40	-216.28	216.28
-8	0	2	2242.56	2033.49	254.82	-9	5	2	14.40	273.36	224.65
-6	0	2	5.69	139.60	229.64	-7	5	2	110.00	144.06	192.98
-4	0	2	18155.90	19418.73	448.65	-5	5	2	660.58	621.98	180.87
-2	0	2	74.21	-11.29	312.82	-3	5	2	14.75	59.48	181.65
0	0	2	7233.74	7340.77	266.26	-1	5	2	2.18	34.58	188.41
2	0	2	2397.74	2535.96	245.90	1	5	2	1312.64	1413.23	239.13
4	0	2	3236.39	3334.24	268.23	3	5	2	794.22	723.99	142.86
6	0	2	820.56	885.07	241.43	5	5	2	4576.49	4464.30	243.51
8	0	2	5.20	-47.54	251.82	7	5	2	82.83	270.90	227.57

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
9	5	2	51.79	-149.87	213.80	4	2	3	53.04	46.94	169.93
-10	6	2	0.17	-153.04	194.19	6	2	3	221.19	299.76	194.73
-8	6	2	130.01	139.11	199.13	8	2	3	4543.55	4428.52	247.11
-6	6	2	628.72	655.20	221.89	10	2	3	1408.21	1427.47	279.56
-4	6	2	634.37	478.47	176.12	-13	3	3	2182.88	2136.32	268.91
-2	6	2	785.64	716.06	215.08	-11	3	3	523.36	460.24	208.68
0	6	2	1308.06	1343.07	273.04	-9	3	3	893.22	836.12	239.87
2	6	2	10.11	-97.34	176.06	-7	3	3	416.34	327.52	140.84
4	6	2	936.03	932.17	215.29	-5	3	3	2009.83	2169.72	182.85
6	6	2	390.65	549.52	227.08	-3	3	3	1480.74	1804.54	199.06
8	6	2	1141.12	1209.91	218.87	-1	3	3	458.92	358.98	141.00
-9	7	2	30.12	128.46	236.24	1	3	3	678.70	631.83	149.73
-7	7	2	314.74	203.85	232.82	3	3	3	4344.83	4253.41	186.10
-5	7	2	333.87	281.95	246.53	5	3	3	4329.22	4139.88	199.22
-3	7	2	1045.95	1070.80	255.76	7	3	3	278.54	274.71	199.78
-1	7	2	3500.56	3240.03	272.40	9	3	3	41.16	124.08	225.35
1	7	2	0.33	-71.33	307.37	-12	4	3	1801.26	1636.38	203.52
3	7	2	3058.99	3210.61	240.33	-10	4	3	2040.01	2167.68	183.15
5	7	2	1216.44	1169.47	210.22	-8	4	3	2414.86	2564.36	230.30
7	7	2	1905.97	2052.57	246.59	-6	4	3	403.11	542.47	151.84
-8	8	2	2271.90	2033.91	253.17	-4	4	3	3.56	-68.06	174.54
-6	8	2	6301.17	6479.70	281.21	-2	4	3	3356.37	3444.18	218.28
-4	8	2	1095.40	1058.36	240.21	0	4	3	5243.44	5478.16	215.80
-2	8	2	4525.67	4457.02	352.13	2	4	3	317.61	532.99	157.05
0	8	2	2121.14	2001.16	321.61	4	4	3	1578.26	1614.02	186.26
2	8	2	853.98	879.81	317.98	6	4	3	794.88	730.14	244.18
4	8	2	540.27	685.47	235.44	8	4	3	796.30	985.92	293.82
6	8	2	649.86	693.55	210.85	-11	5	3	130.60	111.66	237.13
-7	9	2	1.00	227.79	239.01	-9	5	3	160.42	-227.37	227.37
-5	9	2	101.08	154.14	260.71	-7	5	3	830.50	1149.88	220.76
-3	9	2	122.86	124.63	248.34	-5	5	3	1119.05	986.37	161.22
-1	9	2	387.35	379.42	333.78	-3	5	3	10536.18	10289.18	280.66
1	9	2	188.50	499.29	320.48	-1	5	3	2234.85	2110.69	209.72
3	9	2	1184.44	1697.96	347.74	1	5	3	11039.31	10565.23	278.64
5	9	2	1051.33	1092.28	256.29	3	5	3	1038.62	1017.45	165.27
-4	10	2	130.16	71.42	288.78	5	5	3	5534.26	5643.49	251.55
-2	10	2	145.21	157.48	371.76	7	5	3	1432.82	1303.84	239.98
0	10	2	6.61	-36.62	408.53	-10	6	3	86.02	-8.73	215.28
2	10	2	1.85	-238.21	338.52	-8	6	3	3817.47	3670.39	249.03
-13	1	3	107.31	252.17	346.56	-6	6	3	1842.20	1570.31	246.81
-11	1	3	0.61	186.88	222.29	-4	6	3	3480.90	3227.01	215.32
-9	1	3	1419.04	1434.13	147.51	-2	6	3	10.24	-47.07	195.14
-7	1	3	3049.59	2894.14	187.48	0	6	3	718.71	788.25	242.38
-5	1	3	3073.02	2998.40	177.67	2	6	3	186.21	64.04	230.53
-3	1	3	1636.20	1733.73	178.54	4	6	3	24.24	1.17	197.41
-1	1	3	5872.67	5412.16	239.87	6	6	3	180.97	456.44	213.83
1	1	3	3705.55	4150.22	163.42	8	6	3	3.73	103.87	216.49
3	1	3	5733.14	5463.31	184.03	-9	7	3	2812.72	2802.76	246.19
5	1	3	5742.63	5341.47	292.79	-7	7	3	789.57	923.23	256.42
7	1	3	3213.09	3296.81	273.50	-5	7	3	36.65	140.77	246.67
9	1	3	756.73	895.99	198.96	-3	7	3	726.11	935.05	326.86
-12	2	3	1257.34	1301.95	210.83	-1	7	3	0.38	-146.95	255.27
-10	2	3	3065.14	3096.88	228.77	1	7	3	191.62	197.92	309.35
-8	2	3	257.97	263.34	135.91	3	7	3	1016.59	1115.27	229.38
-6	2	3	5330.45	5290.76	195.75	5	7	3	570.88	682.23	217.38
-4	2	3	8688.75	9607.41	231.95	7	7	3	381.35	56.41	216.18
-2	2	3	76.42	61.30	155.02	-8	8	3	663.54	426.22	241.93
0	2	3	7496.00	8546.07	227.37	-6	8	3	283.58	283.40	242.93
2	2	3	2485.76	2509.45	148.33	-4	8	3	164.25	223.67	264.49

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
-2	8	3	281.83	232.55	263.03	9	3	4	45.27	42.51	225.76
0	8	3	547.28	461.00	325.01	-12	4	4	4.08	9.54	208.65
2	8	3	278.15	455.85	328.48	-10	4	4	517.10	546.37	176.70
4	8	3	213.56	267.11	234.58	-8	4	4	809.17	754.48	201.12
6	8	3	43.57	95.26	252.62	-6	4	4	971.78	846.59	175.00
-7	9	3	112.94	32.05	268.35	-4	4	4	2395.38	2329.15	195.95
-5	9	3	0.96	156.14	272.74	-2	4	4	2555.14	2519.50	190.34
-3	9	3	127.42	382.91	270.64	0	4	4	2337.06	2133.12	178.71
-1	9	3	125.82	105.20	456.95	2	4	4	1751.77	1698.33	161.64
1	9	3	42.47	-6.04	324.12	4	4	4	80.96	-66.59	166.65
3	9	3	99.66	-353.66	353.66	6	4	4	239.43	352.20	230.42
-4	10	3	564.75	642.66	296.12	8	4	4	17.14	-197.85	214.44
-2	10	3	59.52	108.85	349.85	-11	5	4	6.31	36.87	210.30
0	10	3	340.03	179.53	345.62	-9	5	4	358.67	562.46	226.20
-12	0	4	5728.85	6115.28	360.82	-7	5	4	616.52	701.29	218.05
-10	0	4	4175.36	4348.31	343.87	-5	5	4	177.50	242.49	171.20
-8	0	4	35968.57	34785.59	451.44	-3	5	4	5877.00	5561.40	244.01
-6	0	4	2751.73	2493.18	202.65	-1	5	4	489.49	413.15	182.93
-4	0	4	862.33	1550.19	254.46	1	5	4	2.56	32.69	161.29
-2	0	4	1838.09	2507.35	238.61	3	5	4	397.30	325.83	185.01
0	0	4	1814.54	1543.53	209.90	5	5	4	168.14	222.87	244.65
2	0	4	29.35	151.85	186.91	7	5	4	217.35	475.84	237.66
4	0	4	2751.54	2365.99	328.50	-10	6	4	3076.46	2787.68	255.68
6	0	4	808.60	812.02	314.04	-8	6	4	3874.57	4062.47	248.20
8	0	4	5.18	208.18	500.86	-6	6	4	4426.96	4750.94	246.41
-13	1	4	1433.62	1807.00	240.22	-4	6	4	61.07	326.26	192.02
-11	1	4	537.48	486.59	203.35	-2	6	4	53.25	299.32	197.23
-9	1	4	1956.25	1916.29	163.33	0	6	4	461.37	688.39	247.19
-7	1	4	3487.68	3307.31	175.43	2	6	4	38.09	186.21	230.24
-5	1	4	3993.80	4180.33	182.84	4	6	4	67.89	-28.37	219.08
-3	1	4	17597.73	17956.48	393.91	6	6	4	448.41	338.91	276.03
-1	1	4	319.63	354.39	129.01	-9	7	4	445.15	150.92	241.60
1	1	4	28.56	106.44	113.70	-7	7	4	1346.86	1488.80	251.15
3	1	4	297.42	191.25	169.82	-5	7	4	2112.90	2322.54	259.78
5	1	4	1836.48	1794.81	170.34	-3	7	4	713.25	442.01	260.67
7	1	4	1294.14	839.68	231.71	-1	7	4	3847.15	3877.08	275.90
9	1	4	14.39	222.40	213.48	1	7	4	0.11	-112.35	318.06
-12	2	4	208.87	-74.98	231.55	3	7	4	1424.81	1480.64	231.26
-10	2	4	0.16	-152.51	195.36	5	7	4	2493.48	2548.32	202.95
-8	2	4	187.73	53.89	152.33	-8	8	4	55.71	151.92	221.51
-6	2	4	57.31	31.61	145.96	-6	8	4	327.35	466.38	257.00
-4	2	4	57.62	78.37	164.69	-4	8	4	234.75	354.74	329.38
-2	2	4	1148.05	1085.92	177.25	-2	8	4	84.69	222.87	263.50
0	2	4	878.27	645.56	153.12	0	8	4	0.06	189.22	321.46
2	2	4	5329.80	5083.38	181.04	2	8	4	384.28	631.22	326.12
4	2	4	2905.97	2933.81	157.88	4	8	4	3296.91	3703.44	285.81
6	2	4	820.94	1234.17	226.37	-7	9	4	0.05	-13.66	266.56
8	2	4	694.06	1063.39	403.48	-5	9	4	62.73	34.26	336.52
-13	3	4	392.61	88.40	211.47	-3	9	4	381.92	383.19	274.32
-11	3	4	89.65	296.22	202.39	-1	9	4	2326.74	2374.66	351.62
-9	3	4	44.75	-141.50	215.98	1	9	4	1808.84	2041.77	346.18
-7	3	4	503.32	429.74	142.35	3	9	4	1337.10	1883.59	402.46
-5	3	4	99.71	52.43	165.33	-2	10	4	1631.98	2141.07	401.09
-3	3	4	774.50	808.76	148.77	-13	1	5	729.24	733.44	341.09
-1	3	4	10869.18	10962.78	199.98	-11	1	5	16.25	6.15	182.69
1	3	4	85.39	84.24	140.08	-9	1	5	272.93	92.83	155.68
3	3	4	913.07	960.41	155.51	-7	1	5	128.83	24.71	152.58
5	3	4	0.61	-39.23	219.26	-5	1	5	45.38	24.52	165.04
7	3	4	15.09	224.15	206.16	-3	1	5	3506.16	3390.59	180.58

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
-1	1	5	392.58	333.48	119.51	-3	7	5	956.58	904.66	262.97
1	1	5	43.10	-74.52	127.12	-1	7	5	106.05	-32.77	315.76
3	1	5	6.24	-111.49	111.49	1	7	5	1514.28	1835.65	331.25
5	1	5	6.50	72.81	255.09	3	7	5	579.88	244.00	274.96
7	1	5	572.28	388.11	234.43	5	7	5	357.04	446.81	197.42
-12	2	5	50.06	181.82	245.15	-8	8	5	432.03	521.11	252.75
-10	2	5	2820.28	2965.74	263.99	-6	8	5	34.12	23.17	234.09
-8	2	5	144.83	243.39	152.03	-4	8	5	203.43	278.32	263.88
-6	2	5	425.61	447.09	169.02	-2	8	5	32.48	-68.52	262.01
-4	2	5	545.51	592.39	168.19	0	8	5	282.95	152.06	289.24
-2	2	5	4.74	-166.28	166.28	2	8	5	321.22	573.36	419.01
0	2	5	268.61	286.13	138.45	-5	9	5	206.77	59.56	282.13
2	2	5	8.90	-117.23	127.97	-3	9	5	2233.85	2158.38	288.85
4	2	5	7147.79	7343.52	189.65	-1	9	5	687.75	1016.92	348.95
6	2	5	62.39	-146.42	207.13	1	9	5	207.40	-42.12	349.17
8	2	5	532.73	618.84	211.52	-14	0	6	144.83	210.72	451.69
-13	3	5	49.65	192.07	275.58	-12	0	6	2850.94	2834.90	250.54
-11	3	5	1230.37	1242.85	175.15	-10	0	6	69.26	-132.88	494.52
-9	3	5	3303.48	3487.99	208.53	-8	0	6	192.18	144.59	240.78
-7	3	5	2442.43	2527.36	180.38	-6	0	6	1963.42	1760.22	217.55
-5	3	5	7848.19	7829.36	209.76	-4	0	6	7448.20	7272.05	302.01
-3	3	5	10424.11	10342.73	315.55	-2	0	6	11068.50	10906.48	275.41
-1	3	5	13614.34	13340.89	237.30	0	0	6	121.57	182.38	231.33
1	3	5	1201.27	1247.84	127.99	2	0	6	14432.72	13730.87	279.36
3	3	5	510.67	611.62	146.71	4	0	6	1951.34	1979.42	269.75
5	3	5	1587.03	1848.87	185.64	6	0	6	1533.68	1720.63	335.43
7	3	5	241.25	30.51	300.60	-13	1	6	16.29	-83.37	193.08
-12	4	5	578.01	573.80	212.21	-11	1	6	485.08	646.89	185.25
-10	4	5	495.26	383.31	203.95	-9	1	6	4213.43	4394.72	216.16
-8	4	5	2933.76	2941.58	211.63	-7	1	6	7280.32	7156.85	207.49
-6	4	5	2462.70	2298.69	176.03	-5	1	6	986.74	1046.14	156.12
-4	4	5	299.64	277.09	158.92	-3	1	6	5436.28	5304.39	181.55
-2	4	5	692.83	682.77	149.74	-1	1	6	1216.06	1070.67	133.91
0	4	5	1322.24	1330.19	186.31	1	1	6	487.90	420.91	130.35
2	4	5	3006.30	3025.14	170.11	3	1	6	2.17	-177.94	177.94
4	4	5	1271.84	1131.85	172.64	5	1	6	47.68	-186.90	186.90
6	4	5	288.11	445.70	190.99	7	1	6	201.70	129.22	214.86
-11	5	5	23.01	-80.97	195.30	-12	2	6	1071.07	926.25	194.73
-9	5	5	192.99	271.00	225.32	-10	2	6	1635.73	1810.57	206.51
-7	5	5	1587.99	1619.37	237.63	-8	2	6	4458.05	4215.47	194.77
-5	5	5	121.53	155.67	149.90	-6	2	6	749.10	573.39	132.02
-3	5	5	4886.87	4606.72	228.97	-4	2	6	240.57	224.15	155.76
-1	5	5	15.30	-129.86	153.52	-2	2	6	843.15	741.43	129.63
1	5	5	29.17	264.43	236.85	0	2	6	2.90	-151.77	151.77
3	5	5	8.66	-74.56	182.24	2	2	6	3.24	34.43	135.58
5	5	5	2.42	-102.94	205.86	4	2	6	0.02	-169.14	169.14
7	5	5	372.16	3.00	266.74	6	2	6	22.00	43.34	210.86
-10	6	5	330.08	278.72	214.00	-13	3	6	33.27	276.03	211.43
-8	6	5	581.95	467.37	241.44	-11	3	6	12.49	-17.85	204.44
-6	6	5	2.42	89.77	200.32	-9	3	6	429.76	396.45	201.29
-4	6	5	547.16	631.41	221.18	-7	3	6	238.69	288.53	152.15
-2	6	5	0.02	-14.73	305.85	-5	3	6	3824.63	3689.75	183.13
0	6	5	36.39	70.85	269.09	-3	3	6	0.67	-6.54	167.33
2	6	5	836.46	669.43	252.69	-1	3	6	367.02	531.65	158.52
4	6	5	167.84	130.86	171.18	1	3	6	2.75	14.43	172.77
6	6	5	1070.10	1036.36	234.69	3	3	6	22.96	-15.84	179.99
-9	7	5	296.46	66.23	227.23	5	3	6	37.40	246.99	156.66
-7	7	5	1667.03	1770.83	262.65	7	3	6	92.12	-40.24	363.34
-5	7	5	292.83	104.60	265.41	-12	4	6	1230.43	1287.50	240.54

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
-10	4	6	693.39	558.43	211.44	2	2	7	1910.22	2065.78	201.92
-8	4	6	1566.43	1541.41	229.82	4	2	7	880.94	1005.43	188.40
-6	4	6	786.51	733.71	176.26	6	2	7	54.92	16.19	213.66
-4	4	6	226.52	129.74	162.79	-13	3	7	214.01	272.62	441.77
-2	4	6	345.56	435.70	141.49	-11	3	7	103.05	123.91	232.58
0	4	6	2088.86	1912.09	171.79	-9	3	7	1255.65	1274.39	229.59
2	4	6	61.44	27.47	147.63	-7	3	7	366.26	129.39	197.18
4	4	6	1519.30	1859.78	179.09	-5	3	7	1626.92	1373.74	167.92
6	4	6	485.73	663.71	215.40	-3	3	7	2141.69	1922.41	143.11
-11	5	6	1.49	230.56	306.85	-1	3	7	0.73	39.34	171.98
-9	5	6	599.86	629.52	230.23	1	3	7	1875.49	1717.13	210.73
-7	5	6	4205.92	3979.59	246.88	3	3	7	1784.26	1626.45	179.01
-5	5	6	938.66	1090.15	246.03	5	3	7	1429.11	1276.40	307.37
-3	5	6	1970.17	2056.04	208.30	-12	4	7	60.88	26.14	214.53
-1	5	6	159.45	127.51	209.36	-10	4	7	303.68	181.90	189.98
1	5	6	1135.05	938.98	221.46	-8	4	7	222.86	184.46	183.74
3	5	6	103.42	155.49	157.55	-6	4	7	139.95	265.70	217.81
5	5	6	720.76	678.71	184.65	-4	4	7	4284.53	4355.22	244.59
-10	6	6	218.64	129.34	214.37	-2	4	7	3268.41	3153.66	209.89
-8	6	6	192.40	177.39	231.01	0	4	7	1127.24	1150.12	188.16
-6	6	6	373.49	400.90	228.30	2	4	7	2140.38	2368.23	241.21
-4	6	6	4616.76	4598.96	281.24	4	4	7	1623.63	1586.96	186.37
-2	6	6	3064.56	2563.16	241.47	-11	5	7	3747.56	4054.95	421.01
0	6	6	2293.65	2631.08	238.05	-9	5	7	1659.71	1704.79	213.21
2	6	6	1114.12	1107.38	263.48	-7	5	7	5965.47	6107.53	243.09
4	6	6	1953.59	2099.54	259.69	-5	5	7	632.63	879.36	246.39
-9	7	6	3027.39	3336.54	419.63	-3	5	7	2941.15	3108.56	178.11
-7	7	6	293.23	228.81	245.15	-1	5	7	1154.09	1182.49	187.77
-5	7	6	2046.19	1897.76	274.76	1	5	7	147.79	440.67	240.77
-3	7	6	1156.25	1143.24	318.68	3	5	7	21.24	272.83	213.26
-1	7	6	1813.54	2260.87	334.00	-10	6	7	17.93	-122.84	270.07
1	7	6	235.19	287.39	280.00	-8	6	7	788.00	812.42	215.92
3	7	6	11.42	352.74	257.29	-6	6	7	197.67	135.13	217.41
-8	8	6	494.73	395.46	234.98	-4	6	7	46.31	95.68	203.46
-6	8	6	234.90	179.04	276.25	-2	6	7	697.83	631.11	226.99
-4	8	6	74.93	430.49	270.78	0	6	7	18.68	98.85	283.20
-2	8	6	140.49	-44.27	236.59	2	6	7	830.94	791.28	251.05
0	8	6	592.26	825.41	568.58	-9	7	7	73.63	113.22	251.80
2	8	6	551.58	742.12	294.27	-7	7	7	1.37	416.01	298.23
-5	9	6	673.29	453.12	255.25	-5	7	7	837.13	716.59	227.47
-3	9	6	958.85	1426.16	251.90	-3	7	7	541.96	552.60	256.58
-1	9	6	1015.42	840.33	421.99	-1	7	7	498.63	608.95	296.08
-13	1	7	503.07	795.53	193.41	1	7	7	8.48	-146.07	273.90
-11	1	7	157.27	627.55	226.04	-6	8	7	276.79	-48.75	294.58
-9	1	7	1740.66	1865.69	188.12	-4	8	7	9.06	157.16	238.19
-7	1	7	8.38	-48.89	170.60	-2	8	7	767.91	807.63	285.24
-5	1	7	4377.03	4186.16	171.95	0	8	7	55.20	-536.86	670.31
-3	1	7	7127.52	6965.79	198.47	-12	0	8	64.33	271.31	331.73
-1	1	7	2857.72	2839.00	130.63	-10	0	8	179.28	-172.19	263.65
1	1	7	22.48	-30.99	216.89	-8	0	8	754.97	606.47	230.22
3	1	7	101.44	59.26	156.53	-6	0	8	160.43	207.60	267.50
5	1	7	325.00	297.94	166.28	-4	0	8	19.16	-52.08	373.57
-12	2	7	420.19	378.25	192.75	-2	0	8	4650.98	4661.70	274.60
-10	2	7	0.22	42.31	298.98	0	0	8	50.66	-329.56	329.56
-8	2	7	1352.68	1219.27	201.19	2	0	8	1403.32	2136.57	688.61
-6	2	7	1035.34	1154.65	156.96	4	0	8	234.34	138.77	271.19
-4	2	7	2716.79	2732.44	171.07	-13	1	8	611.46	642.48	212.78
-2	2	7	586.10	458.87	131.68	-11	1	8	1611.20	1851.06	216.35
0	2	7	9464.06	9558.82	335.92	-9	1	8	784.67	1001.92	185.54

# Kapitel 7: Anhang

h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ	h	k	l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	σ
-7	1	8	455.46	424.95	191.61	3	1	9	166.19	-47.85	197.09
-5	1	8	322.00	494.67	248.54	-12	2	9	207.59	431.30	192.79
-3	1	8	519.22	533.67	118.10	-10	2	9	63.07	39.76	174.70
-1	1	8	257.88	284.52	178.50	-8	2	9	260.36	359.77	227.24
1	1	8	490.03	329.91	228.40	-6	2	9	1.56	-225.92	225.92
3	1	8	1230.44	1410.52	179.47	-4	2	9	6673.82	6664.12	207.09
5	1	8	261.46	239.25	217.53	-2	2	9	813.53	1088.72	203.03
-12	2	8	68.69	231.23	237.68	0	2	9	411.58	70.31	238.55
-10	2	8	1327.42	1170.02	315.27	2	2	9	355.24	907.68	217.22
-8	2	8	1110.06	1100.39	175.08	-11	3	9	1119.52	963.07	199.76
-6	2	8	3210.94	3309.94	211.56	-9	3	9	2207.68	2170.22	368.74
-4	2	8	3041.16	2865.01	231.18	-7	3	9	787.10	1054.27	206.33
-2	2	8	1668.34	1460.32	164.57	-5	3	9	114.42	195.93	225.85
0	2	8	1175.07	1183.48	229.69	-3	3	9	973.15	871.70	164.23
2	2	8	2973.99	3561.85	245.51	-1	3	9	164.24	131.99	211.75
4	2	8	1406.66	1512.04	174.16	1	3	9	1010.28	1046.22	212.76
-11	3	8	0.31	-104.38	229.91	-10	4	9	1060.37	1329.56	233.23
-9	3	8	2186.53	2013.11	214.06	-8	4	9	750.46	1124.29	342.10
-7	3	8	1.10	72.33	195.29	-6	4	9	883.00	671.15	224.36
-5	3	8	30.20	-103.49	218.45	-4	4	9	1502.07	1543.72	179.27
-3	3	8	18.34	-42.21	164.39	-2	4	9	1059.48	686.56	179.59
-1	3	8	5.09	-46.09	169.15	0	4	9	1141.29	1370.55	228.35
1	3	8	158.83	365.42	204.65	2	4	9	913.42	916.11	441.10
3	3	8	143.50	-5.66	331.77	-9	5	9	6.32	409.54	206.74
-12	4	8	640.38	976.31	310.04	-7	5	9	40.15	19.65	191.75
-10	4	8	333.86	329.63	236.58	-5	5	9	298.73	426.06	167.84
-8	4	8	513.12	424.76	230.07	-3	5	9	122.39	702.93	205.95
-6	4	8	842.90	712.20	227.49	-1	5	9	1293.77	1376.50	256.20
-4	4	8	0.60	-61.88	199.63	1	5	9	490.12	716.64	284.40
-2	4	8	825.06	880.05	185.25	-8	6	9	146.60	255.10	214.19
0	4	8	16.71	51.53	207.84	-6	6	9	1433.49	1330.11	244.24
2	4	8	594.63	719.79	238.52	-4	6	9	372.52	301.51	203.25
-11	5	8	1012.63	684.78	221.50	-2	6	9	459.56	589.45	251.06
-9	5	8	289.51	499.14	232.98	-5	7	9	41.16	-15.07	236.23
-7	5	8	38.99	1.09	229.58	-12	0	10	2737.96	2323.70	370.19
-5	5	8	257.79	165.37	204.45	-10	0	10	6217.80	6818.85	367.18
-3	5	8	92.06	93.34	191.79	-8	0	10	355.68	392.92	328.12
-1	5	8	191.38	411.14	252.52	-6	0	10	4891.73	5202.95	893.09
1	5	8	83.62	168.27	213.94	-4	0	10	1239.02	1523.72	229.53
3	5	8	229.51	679.02	260.31	-2	0	10	1060.19	942.41	393.37
-10	6	8	60.51	-102.04	191.49	0	0	10	669.36	656.46	707.12
-8	6	8	44.50	-115.75	215.28	-11	1	10	97.42	-268.65	497.65
-6	6	8	20.43	6.92	241.91	-9	1	10	94.97	292.52	209.23
-4	6	8	577.15	275.13	167.63	-7	1	10	790.67	890.91	193.59
-2	6	8	0.22	416.90	209.71	-5	1	10	305.79	323.21	230.35
0	6	8	205.63	-175.55	231.46	-3	1	10	0.49	336.48	172.01
-7	7	8	154.12	214.30	265.47	-1	1	10	288.10	106.42	207.78
-5	7	8	377.91	108.88	208.90	1	1	10	570.69	396.94	211.36
-3	7	8	1100.99	897.60	204.42	-10	2	10	601.95	871.25	245.16
-1	7	8	0.51	397.77	274.74	-8	2	10	5.89	-57.22	207.22
-4	8	8	4770.27	5702.06	396.95	-6	2	10	14.29	-60.62	179.00
-13	1	9	38.82	-308.21	329.53	-4	2	10	2.53	132.77	186.71
-11	1	9	809.03	760.09	178.56	-2	2	10	104.71	10.08	174.50
-9	1	9	34.89	145.22	172.81	0	2	10	0.01	-150.90	214.19
-7	1	9	19.89	98.48	223.79	-11	3	10	0.51	-199.45	202.41
-5	1	9	105.15	336.40	201.42	-9	3	10	28.13	-28.67	211.99
-3	1	9	287.49	53.65	171.08	-7	3	10	0.93	-109.90	210.84
-1	1	9	835.40	843.38	204.21	-5	3	10	12.35	67.03	164.98
1	1	9	2984.61	2831.14	223.87	-3	3	10	271.97	161.87	213.17



## Kapitel 7: Anhang

h	k	l	$F_c$	$F_o$	$\sigma$	h	k	l	$F_c$	$F_o$	$\sigma$
-1	3	10	5.53	246.38	237.07	-1	1	11	476.95	658.04	322.76
-10	4	10	113.56	121.98	199.08	-10	2	11	864.34	944.96	225.25
-8	4	10	1255.82	1603.41	202.10	-8	2	11	2672.73	2940.53	251.03
-6	4	10	483.09	280.33	250.52	-6	2	11	233.38	272.76	203.51
-4	4	10	900.80	1256.06	280.70	-4	2	11	64.42	-3.17	180.51
-2	4	10	326.25	185.43	214.51	-2	2	11	81.07	254.41	237.72
-9	5	10	367.81	714.68	233.80	-9	3	11	426.81	563.84	239.44
-7	5	10	590.37	826.53	217.32	-7	3	11	1770.24	1985.40	250.80
-5	5	10	67.71	33.42	156.60	-5	3	11	2237.05	2154.99	164.20
-3	5	10	856.24	617.09	265.42	-3	3	11	1722.14	1711.46	194.51
-6	6	10	191.63	256.15	275.51	-8	4	11	426.71	563.17	291.96
-9	1	11	158.20	-28.17	372.81	-6	4	11	550.89	807.20	197.66
-7	1	11	95.44	217.27	234.20	-4	4	11	1005.72	812.93	204.82
-5	1	11	151.79	71.87	141.24	-8	0	12	19.22	-446.33	545.71
-3	1	11	136.59	72.97	169.45	-6	0	12	27.95	-350.42	350.42
						-7	0	12	964.58	960.01	286.62



Dunja Koch  
Friedrich-Kind-Str. 2  
01259 Dresden

## Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dresden, den 19. Dezember 2001



Dunja Koch  
Friedrich-Kind-Str. 2  
01259 Dresden

#### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dresden, den 19.Dezember 2001



# Curriculum Vitae

Name	Dunja Koch
Geburtsdatum	28.01.1972
Geburtsort	Wasserlos/Alzenau
Familienstand	ledig

## Schulbildung

Aug. 1978 – Juni 1980	Eichendorff-Schule Groß-Auheim
Sep. 1980 – Aug. 1982	Grundschule Mensengesäß
Sep. 1982 – Jan. 1983	Spessartgymnasium Alzenau
Jan. 1983 – Juni 1984	Stefan-Gruber-Schule Eppertshausen
Juli 1984 – Juni 1988	Schule auf der Aue, Münster
Juli 1988 – Juni 1991	Alfred-Delp-Schule Dieburg
Juni 1991	Allgemeine Hochschulreife

## Berufsausbildung

Okt. 1991 – Jan. 1997	Chemie-Studium an der Technischen Hochschule Darmstadt
Okt. 1993	Diplomvorprüfung
Mai 1996	Diplomhauptprüfung
Juni 1996 – Jan. 1997	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt unter Leitung von Prof. Dr. M. Martin
Mai 1997 – Okt. 1998	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
Okt. 1998 – Aug. 2000	Mitarbeit am Aufbau des Forschungsbereichs Anorganische Chemie des Max-Planck-Instituts für chemische Physik fester Stoffe in Dresden

Mai 1997 – Feb. 2002

Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Darmstadt und am Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe in Dresden unter Leitung von Prof. Dr. R. Kniep